Über substituierte oligomere Arylenvinylene

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Sven Lüttke
aus Berlin

1970

Über substituierte oligomere Arylenvinylene

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Sven Lüttke

aus Berlin

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Broser

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 1970

Tag der Promotion:

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin in Berlin-Dahlem unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke angefertigt

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung und Förderung ihrer Durchführung danke ich Herrn Professor Dr. G. Manecke.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546512_0058

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	3
2.	Aufgabenstellung	7
3.	Synthesen	8
3.1.	Diskussion anwendbarer Darstellungsverfahren	8
3.1.1.	PO-aktivierte Olefinierung	8
3.1.2.	Die WITTIG-Reaktion	9
3.1.3.	Die Aldolkondensation	10
3.1.4.	Die Anilsynthese	11
3.1.5.	Die MEERWEIN-Reaktion	12
3.1.6.	Die GRIGNARD-Synthese	12
3.1.7.	Die CLEMMENSEN-Reduktion	12
3.2.	Durchgeführte Synthesen	13
3.2.1.	Darstellung der Stilbene	13
3.2.2.	Darstellung der Butadiene und Hexatriene	25
3.2.3.	Darstellung der Distyrylbenzole	29
3.2.4.	Darstellung der Distyrylstilbene	32
3.2.5.	Thiophenhaltige Arylenvinylene	35
4.	Messungen	36
4.1.	Elektrische Leitfähigkeit und thermische Aktivierungsenergie	36
4.2.	Elektronenspektren substituierter Arylenvinylene	42
4.2.1.	Der sichtbare Bereich	42
4.2.2.	Absorptionsspektren in Schwefelsäure	53
4.3.	Die IR-Spektren	56
4.3.1.	IR-Spektren der nitrosubstituierten Arylenvinylene	56
4.3.1.1.	Die Schwingungen der Nitrogruppe	56
4.3.1.2.	Die Schwingungen der Vinylengruppe	56
4.3.1.3.	Die Gerüstschwingungen	57
4.3.1.4.	Die Schwingungen der Äthergruppe	58
4.3.2.	IR-Spektren der Stilbenaldehyde	59
4.3.3.	IR-Spektren der Phosphoniumsalze	60
4.4.	Die Massenspektren	69

5.	Zusammenfassung	74
6.	Experimenteller Teil	79
6.1.	Triphenylphosphoniumhalogenide	79
6.2.	Stilbene	80
6.3.	Butadiene und Hexatriene	89
6.4.	Distyrylbenzole	91
6.5.	Distyrylstilbene und 1.4-Bis-[(styryl)-styryl]-benzole	95
6.6.	Verschiedenes	97
6.7.	Durchführung der spektroskopischen Messungen	99
7.	Literaturverzeichnis	100

1. Einleitung

Gegenstand dieser Arbeit sind Synthese und Untersuchungen der elektrischen sowie spektroskopischen Eigenschaften von oligomeren Arylenvinylenen, die an den Enden der konjugierten Systeme unterschiedliche Substituenten - einerseits Elektronendonatoren, andererseits Elektronenakzeptoren - tragen.

Schon zu Beginn des Jahrhunderts wurden Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften organischer Verbindungen durchgeführt. Intensiver bearbeitet wird das inzwischen stark ausgedehnte Gebiet allerdings erst seit den Arbeiten von ELEY (1) und VARTANYAN (2) um das Jahr 1948. Seitdem sind zahlreiche Veröffentlichungen über die elektrischen Eigenschaften von organischen - auch polymeren - Verbindungen sowie auch zusammenfassende Darstellungen von BROPHY und BUTTREY (3), OKAMOTO und BRENNER (4), POHL (5), SUCHET (6), REXER (7), GUTMANN und LYONS (8) sowie KOSSMEHL und MANECKE (9) - um einige Beispiele zu geben - erschienen.

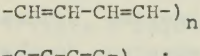
Spricht man von "organischen Halbleitern", so sind damit organische Substanzen gemeint, deren elektrische Leitfähigkeit im Bereich von 10^{3} bis 10^{-12} $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ liegt. Die meisten organischen Verbindungen gehören jedoch in bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften zu den Isolatoren ($\sigma \leq 10^{-13}$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$). Bei allen organischen Verbindungen mit einer höheren elektrischen Leitfähigkeit kann diese Eigenschaft mit auf die Anwesenheit von delokalisierbaren π-Elektronen neben den zur Bindung notwendigen σ-Elektronen zurückgeführt werden.

Während z.B. Paraffine Isolatoren sind,

$(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)_n$; $\sigma = 10^{-17}$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ (42)

$(-CH=CH-CH=CH-)_n$; $\sigma = 7 \cdot 10^{-8}$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ (43)

$(-C\equiv C-C\equiv C-)_n$; $\sigma = 10^{-6}$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ (44)

 ; $\sigma = 0{,}1$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ (10)

gehören Polyene, Polyine und Polyaromaten, bei denen sich die

π-Elektronen über das gesamte Molekül ausbreiten können, zu den Halbleitern.

Als Beispiele für monomere organische Verbindungen mit Halbleitereigenschaften seien ebenfalls einige Substanzklassen angeführt, wobei man gut sieht, daß nicht nur die Zahl der π-Elektronen sondern auch der spezifische Bau der Moleküle für die Leitfähigkeit verantwortlich ist. Bei den zwei folgenden homologen Reihen (nach OKAMOTO und BRENNER (4))

Diphenyl	$\sigma = 5{,}9 \cdot 10^{-16}$	;	E = 1,46 (eV)
p-Terphenyl	$\sigma = 2 \cdot 10^{-15}$	;	E = 1,06
p-Quaterphenyl	$\sigma = 1 \cdot 10^{-15}$	;	E = 0,89
p-Quinquephenyl	$\sigma = 5 \cdot 10^{-16}$	;	E = 0,91
p-Sexiphenyl	$\sigma = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$	;	E = 0,91

und

Naphthalin	σ = -	;	E = 1,40
Anthracen	$\sigma = 2 \cdot 10^{-16}$	;	E = 0,86
Tetracen	$\sigma = 3{,}1 \cdot 10^{-13}$	;	E = 0,66
Pentacen	$\sigma = 4{,}2 \cdot 10^{-10}$	;	E = 0,58
Hexacen	$\sigma = 2{,}6 \cdot 10^{-11}$	;	E = 0,57

fällt außerdem auf, daß bei diesen niedermolekularen organischen Verbindungen mit zunehmender Konjugation die thermische Aktivierungsenergie (E) der Leitfähigkeit abfällt, wogegen die spezifische Leitfähigkeit nicht unbedingt zunimmt; höhere Glieder zeigen zuweilen sogar eine geringere spezifische Leitfähigkeit als vorangehende Glieder.

Untersucht wurden (4) auch stark kondensierte Aromaten, wie z.B.

Anthanthren	$\sigma = 6{,}7 \cdot 10^{-20}$	;	E = 0,84
Coronen	$\sigma = 5{,}9 \cdot 10^{-18}$	;	E = 0,85
Ovalen	$\sigma = 4{,}3 \cdot 10^{-16}$	;	E = 0,55
Violanthren	$\sigma = 4{,}8 \cdot 10^{-15}$	;	E = 0,43

Führt man in derartig kondensierte Aromaten Chinongruppierungen ein oder ersetzt man einzelne C-Atome durch N, d.h. wird das Molekül stärker polar, so steigt die spezifische Leitfähigkeit an, und die thermische Aktivierungsenergie sinkt ab (4) :

Violanthren	$\sigma = 4{,}8 \cdot 10^{-15}$	; E = 0,43
Violanthron	$\sigma = 4{,}3 \cdot 10^{-11}$	; E = 0,39
Indanthronschwarz	$\sigma = 4{,}0 \cdot 10^{-9}$	; E = 0,28
Cyananthron	$\sigma = 8{,}3 \cdot 10^{-8}$	; E = 0,10

Sehr eingehend untersucht wurden organische Farbstoffe auf ihre elektrische und Photoleitfähigkeit. Eine umfassende Behandlung dieses Themas findet man bei MEIER (45). Von allen Farbstoffen wurden die Phthalocyanine am eingehendsten untersucht (z.B. 1, 2, 12, 51, 52, 53, 54). Kupferphthalocyanin wird als Photoleiter technisch verwendet (55); außerdem ist es wegen seiner Gleichrichtereigenschaft interessant (56).

Bei organischen Radikalen wurden σ-Werte $\leq 10^{-8} Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ bei E = 0,26 eV gemessen (12).

Die besten Leitfähigkeiten monomerer organischer Verbindungen weisen jedoch Donator-Akzeptor-Komplexe (Charge-Transfer-Komplexe) auf ($\sigma = 10^{-12}$ bis $10^{2} Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$; (9)).

Im Hinblick auf die Energieübertragung in biologischen Systemen wurden unter anderem Aminosäuren (46), Hämoglobin (47), Desoxyribonucleinsäure und Ribonucleinsäure (48), Cellulose (49) sowie die Chlorophylle (50) untersucht.

Die Ladungsübertragung innerhalb eines Moleküls wird durch das über das gesamte Molekül verschmolzene π-Elektronen-System besorgt, während die Ladungsübertragung von Molekül zu Molekül dadurch zustande kommt, daß sich die π-Elektronensysteme der einzelnen Moleküle mehr oder weniger stark überlappen (11). Eine einheitlich anwendbare Theorie des Ladungstransports in organischen Halbleitern gibt es bisher nicht. Es werden verschiedene Modelle und Effekte zur Erklärung des Ladungs-

transports herangezogen (11). Bei Verbindungen mit aromatischem Charakter besteht eine Abhängigkeit zwischen der thermischen Aktivierungsenergie E der elektrischen Leitfähigkeit sowie auch der langwelligsten Absorptionsbande und der Zahl der π-Elektronen, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch

$$\sigma = \sigma_o \cdot e^{-E/2kT}$$

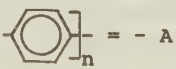
beschreibt, wobei σ die gemessene Leitfähigkeit, k die BOLTZMANNsche Konstante und T die Temperatur in ^oK bedeuten (12).

Da nun Halbleitereigenschaften organischer Verbindungen mit der Anwesenheit von konjugierten π-Elektronensystemen (kondensierte Aromaten, Polyene, Polyaromaten) oder mit dem Vorhandensein von Elektronendonatoren sowie Elektronenakzeptoren (Donator-Akzeptor-Komplexe) verbunden sind, sollte man erwarten können, daß auch Verbindungen des allgemeinen Typs

Donator-π-Leitsystem-Akzeptor
D A

Halbleitereigenschaften zeigen.

Zu diesem Typ gehören etwa die folgenden Systeme:

a) 

b)

Durch Variation von D und A entstehen bei wachsendem n homologe Reihen. Als Elektronendonatoren sollen die Reste 4-Methoxy-, 2.4-Dimethoxy-, 2.4.6-Trimethoxy-, 4-Dimethylaminophenyl sowie Anthryl-(9) und Pyrenyl-(3) eingeführt werden, während als Elektronenakzeptoren die Reste 4-Nitro-, 2.4-Dinitro-, 2.4.6-Trinitro- und 2-Nitro-4-cyanphenyl fungieren sollen.

2. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollen homologe Substanzen der oben aufgeführten Reihen a) und b) synthetisiert und untersucht werden. Diese Verbindungen sollten mit zunehmender Länge des π-Leitsystems einerseits und mit zunehmender Zahl von Substituenten, d.h. mit wachsender Polarität andererseits auch Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit und Abnahme der thermischen Aktivierungsenergie zeigen. Weiterhin sollten Zusammenhänge zwischen der langwelligsten Absorption der Moleküle und der thermischen Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit gefunden werden.

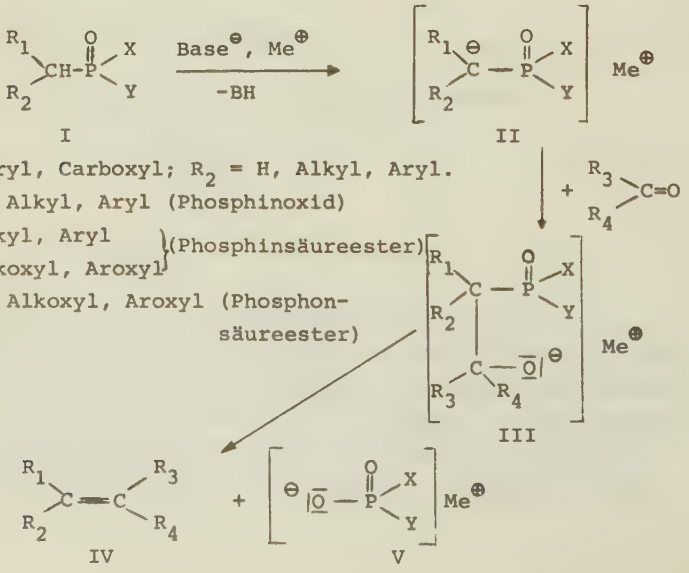
3. Synthesen oligomerer Arylenvinylene

3.1. Diskussion anwendbarer Darstellungsverfahren

Die für die Untersuchungen benötigten konjugierten Arylenvinylene der eingangs aufgeführten Typen a) und b) müssen durch Knüpfung der C=C-Doppelbindungen zwischen den aromatischen Systemen gewonnen werden. Hierzu sind prinzipiell mehrere Synthesemöglichkeiten vorhanden, die im folgenden kurz skizziert werden sollen.

3.1.1. "PO-aktivierte Olefinierung"

In tert.-Phosphinoxiden, Phosphinsäure- bzw. Phosphonsäureestern (I) übt die PO-Gruppe einen lockernden Einfluß auf die α-ständigen CH_2-Gruppen aus. Derartig aktivierte CH_2-Gruppen lassen sich, wenn sie zusätzlich durch Aryl-, Nitril- oder Carboxylgruppen aktiviert sind (14), mit Alkali- bzw. Erdalkalialkylen,-arylen, -amiden, -alkoholaten oder-hydroxiden metallieren (II) und in Analogie zu GRIGNARD-Reagenzien mit Aldehyden und Ketonen umsetzen (15).

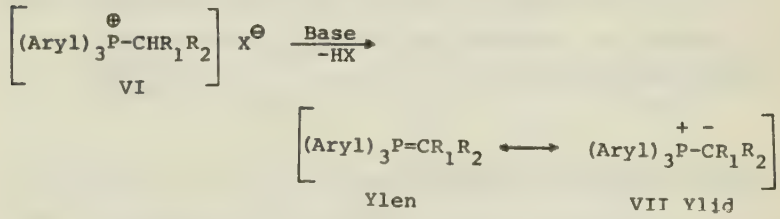


Ist Me = Li, so lassen sich die metallierten, bzw. freien α-Hydroxyverbindungen (III) fassen, im Falle Me = Na, K erleidet III eine intramolekulare Disproportionierung unter Bildung des Olefins IV und eines Anions V (Phosphinat, Phosphonat, Phosphat) (16, 17). Man bezeichnet diesen Reaktionstyp nach HORNER (15) als "PO-aktivierte Olefinierung".

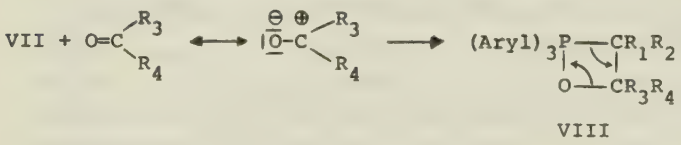
Wählt man die Ausgangsverbindungen so, daß R_1 = H, R_2 = Aryl, R_3 = H und R_4 = Aryl sind, so entsteht bei der Reaktion ein Stilben, von dessen beiden möglichen Isomeren fast ausschließlich die trans-Form gebildet wird (18,19,20). Die Reaktion muß unter Inertgas durchgeführt werden, um die Selbstkondensation des intermediär entstehenden Anions II zu hochmolekularen Produkten zu vermeiden (18,21).

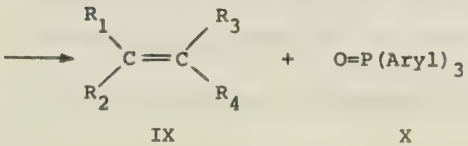
3.1.2. Die WITTIG-Reaktion

Aus quartären Phosphoniumhalogeniden mit einer zum P-Atom α-ständigen CH_3-, CH_2- oder CH-Gruppe läßt sich mittels Basen Halogenwasserstoff unter Bildung von Phosphorylenen (Phosphorane, Phosphorylide) abspalten (22) : VI - VII.



R_1, R_2 = H, Alkyl, Aryl.





Diese setzen sich bei normaler oder nur leicht erhöhter Temperatur mit Carbonylverbindungen oder ihren Heteroanaloga zu olefinischen Verbindungen IX unter gleichzeitiger Freisetzung von Phosphinoxid (X) um (Übersicht bei 23).

Als Basen dienen Alkaliaryle, -amide, -alkoholate, als inerte Lösungsmittel aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Äther, Alkohole oder polare organische Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid. Bei manchen oxidations- oder feuchtigkeitsempfindlichen Phosphorylenen muß man unter Inertgas und Feuchtigkeitsausschluß arbeiten.

Die Reaktion wird meistens als Eintopfverfahren durchgeführt. Ein Nachteil gegenüber der "PO-aktivierten Olefinierung" ist die oft schwierige Abtrennung des mitentstandenen Phosphinoxids, wenn in indifferenten Kohlenwasserstoffen gearbeitet wird. Dieser Nachteil wird bei Verwendung des Alkohol/Alkoholat-Verfahrens überwunden, da Triphenylphosphinoxid in 60 proz. Alkohol bei normaler Temperatur noch löslich ist. Die Ausbeuten liegen im allgemeinen recht hoch, zwischen 70 und 95%, jedoch entstehen beide Isomere in wechselndem Verhältnis nebeneinander, was von der sterischen Anordnung der Substituenten im Übergangszustand VIII, der verwendeten Base, dem eingesetzten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur abhängt (24).

3.1.3. Die Aldolkondensation

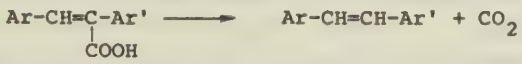
Nach dem Prinzip der Aldol-Addition bzw. -Kondensation kann eine Reihe CH-acider Verbindungen mit Aldehyden z.B. zu Stilbenen reagieren :

$$\text{Ar-CHO} + \text{Ar'-CH}_2\text{-X} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{} \text{Ar-CH=}\underset{\displaystyle \text{X}}{\overset{\displaystyle |}{\text{C}}}\text{-Ar'}$$

X = H, COOH, NO_2, CN

Im Falle X = COOH wird die Kondensation mit Piperidin als

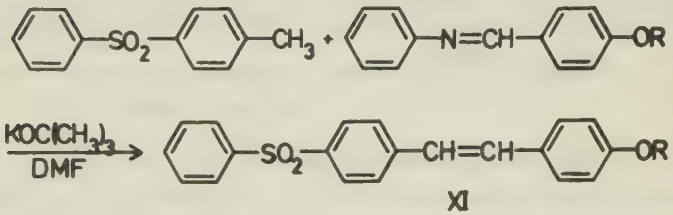
Katalysator bei 140°C von der Decarboxylierung der intermediär entstehenden α-Phenylzimtsäure begleitet, und es resultieren trans-Stilbene als einzige Isomere (25).



Ist X = H, so erfolgt die basenkatalysierte Kondensation nur dann, wenn die Methylgruppe durch wenigstens zwei Nitrogruppen in 2.4-Stellung, oder durch eine Nitro- und eine Cyangruppe, wie z.B. im 2-Nitro-4-cyantoluol, aktiviert ist (26). Es resultieren trans-Stilbene.

3.1.4. Die Anilsynthese

In Analogie zu den Aldolkondensationen lassen sich auch SCHIFFsche Basen mit hinreichend CH-aciden Verbindungen zu Stilbenen kondensieren (27), wie z.B. XI :



XI

Besonders heterocyclisch substituierte Stilbene sind nach dieser Methode zugänglich (28).

Die Umsetzungen werden in Dimethylformamid unter dem Einfluß starker Basen, wie z.B. Alkalialkoholat oder -hydroxid, durchgeführt. Die Ausbeuten hängen stark von den verwendeten Alkalikationen ab, wobei Kalium- den Natrium- bzw. Lithiumhydroxiden bzw. -alkoholaten überlegen ist (28). Es werden ausschließlich trans-Stilbene gebildet.

3.1.5. Die MEERWEIN-Reaktion

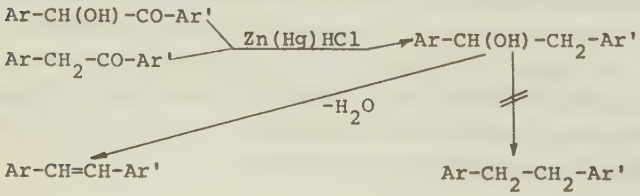
Aryldiazoniumsalze reagieren mit Zimtsäuren in Wasser-Aceton-Gemischen und Natriumacetat als Puffer unter gleichzeitiger Decarboxylierung zu Stilbenen. Die Reaktion verläuft unter dem katalytischen Einfluß von Cu^{++}-Ionen (29). Die Ausbeuten sind recht niedrig (0-50 %), da Nebenreaktionen wie Phenolbildung, SANDMEYER-Reaktionen und Zersetzung der Diazoniumsalze unter Bildung der "Diazo-Harze" stattfinden. Die Reaktion ist jedoch sehr variabel (29) und liefert nur trans-Stilbene.

3.1.6. Die GRIGNARD-Synthese

Bei der Umsetzung von Benzylmagnesiumhalogeniden mit aromatischen Aldehyden werden 1.2-Diarylăthanole gebildet. Diese sind nur unter milden Bedingungen isolierbar, denn sie dehydratisieren leicht zu trans-Stilbenen (25,30-33). Die Ausbeuten sind hoch, jedoch können nach dieser Methode keine Stilbene mit GRIGNARD-reaktiven Gruppen, wie z.B. NO_2, COOH, COOR, u.s.w. erhalten werden.

3.1.7. Die CLEMMENSEN-Reduktion.

Bei CLEMMENSEN-Reduktionen von Benzoinen und Desoxybenzoinen dehydratisieren die dabei intermediär entstehenden 1.2-Diarylăthanole in dem stark sauren Medium sofort zu Stilbenen (34) (XII).



XII

Leicht reduzierbare Gruppen, wie z.B. NO_2, werden dabei angegriffen. In solchen Fällen kann auch nach MEERWEIN-PONNDORF (25) gearbeitet werden. Es werden trans-Stilbene gebildet.

3.2. Durchgeführte Synthesen

3.2.1. Darstellung der Stilbene

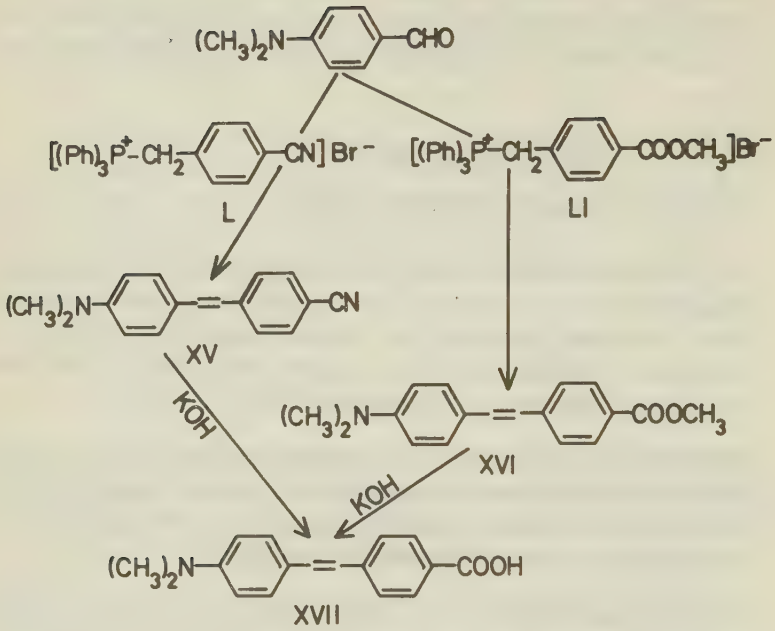
Zur Darstellung der Nitro- und Nitro-cyan-substituierten Stilbene ist die unter 3.1.3. beschriebene Aldolkondensation am besten geeignet. Sie liefert reine trans-Stilbene in guten Ausbeuten, und die Ausgangsverbindungen sind käuflich oder präparativ gut zugänglich.

Auf diese Weise wurden die Verbindungen XXI, XXIV, XXVII und LXVII durch Umsetzung von 2.4.6-Trinitrotoluol mit Anisaldehyd, 2.4-Dimethoxybenzaldehyd, 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd bzw. Pyren-(3)-aldehyd hergestellt.

Bei der Kondensation ist darauf zu achten, daß die Temperatur nur langsam bis auf etwa 90°C gesteigert wird, da die Reaktion sonst zu stürmisch verläuft und die Ausbeuten völlig unbefriedigend werden.

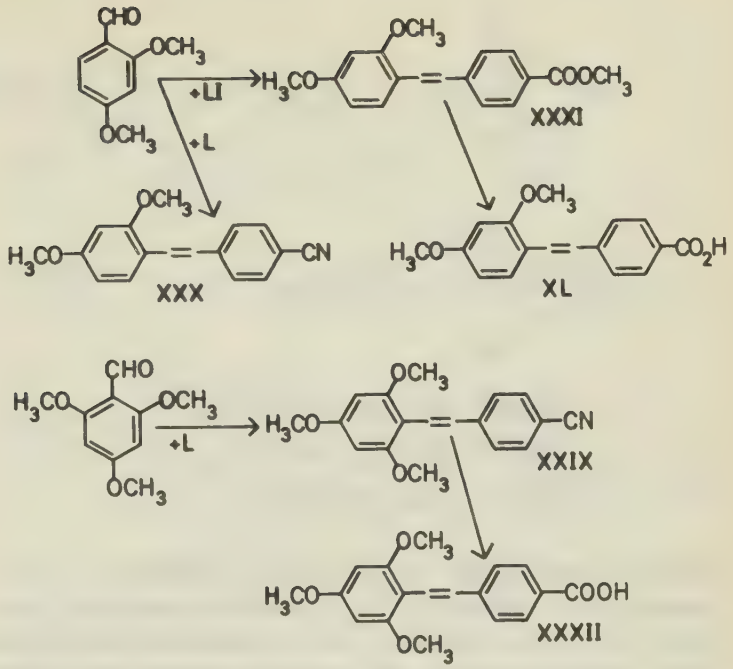
In analoger Reaktion wurden durch Kondensation von 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd mit p-Nitrophenylessigsäure, 2.4-Dinitrophenylessigsäure bzw. 2-Nitro-4-cyantoluol die Verbindungen XXV, XXVI bzw. XXVIII dargestellt. Hierbei betrug die Reaktionstemperatur jedoch 140°C.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen nitrosubstituierten Verbindungen lassen sich andersartig substituierte (z.B. CH_3, OCH_3, $COOCH_3$) Stilbene durch Aldolkondensation gar nicht oder nur in geringen Ausbeuten darstellen. Hier führt die WITTIG-Reaktion (3.1.2.) zu durchweg guten Ergebnissen. Die Verbindungen XV und XVI entstanden durch Umsetzung von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Triphenyl-(4-cyanbenzyl)- bzw. Triphenyl-(4-carbomethoxybenzyl)-phosphoniumbromid (L bzw. LI) :



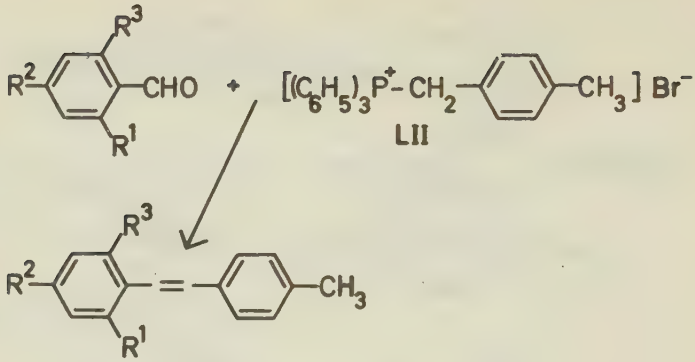
Durch Verseifung des Nitrils XV sowie des Esters XVI, jeweils in Äthylenglykol/KOH und anschließende Freisetzung der entstandenen Carbonsäure, konnte XVII gewonnen werden.

Auf gleiche Weise wie für XV beschrieben wurden die Nitrile XXIX und XXX durch Umsetzung des Phosphoniumsalzes L mit 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd bzw. 2.4-Dimethoxybenzaldehyd - der mit LI den Ester XXXI ergab - hergestellt:



Durch Verseifung der Nitrile XXX und XXIX sowie des Esters XXXI konnten die entsprechenden Carbonsäuren XL und XXXII dargestellt werden.

Bei der Reaktion von Triphenyl-(4-methylbenzyl)-phosphoniumbromid (LII) mit Anisaldehyd, 2.4-Dimethoxy- und 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd wurden die drei 4-Methylstilbene XXXIII-XXXV gewonnen:



XXXIII : $R_1=R_3=H, R_2=OCH_3$

XXXIV : $R_3=H, R_1=R_2=OCH_3$

XXXV : $R_1=R_2=R_3=OCH_3$

Um die 4-Methylgruppe in den Aldehyd umzuwandeln, wurde zunächst eine Bromierung mit N-Bromsuccinimid (NBS) versucht, die jedoch lediglich an der Monomethoxyverbindung XXXIII positiv verlief. Die mehrfach methoxylierten Verbindungen sind möglicherweise zu reaktiv, denn beim Aufarbeiten der Bromierungsansätze wurden nur braune Öle erhalten, die bei Luftzutritt HBr abspalten.

Die denkbare Umsetzung eines Benzaldehyds mit Triphenyl--(4-halogenmethylbenzyl)-phosphoniumhalogeniden zu Halogenmethylstilbenen, die nach SOMMELET oder KRÖHNKE die Aldehyde liefern sollten, führt in der Hauptsache zu halogenfreien Produkten (36).

Das mittels NBS-Bromierung erhaltene 4-Methoxy-4'-brommethylstilben (XXXVI) konnte auf zwei Wegen in den Aldehyd (XXXVII) übergeführt werden: nach KRÖHNKE über das Pyridiniumsalz und das Nitron sowie nach SOMMELET über das Urotropiniumsalz :

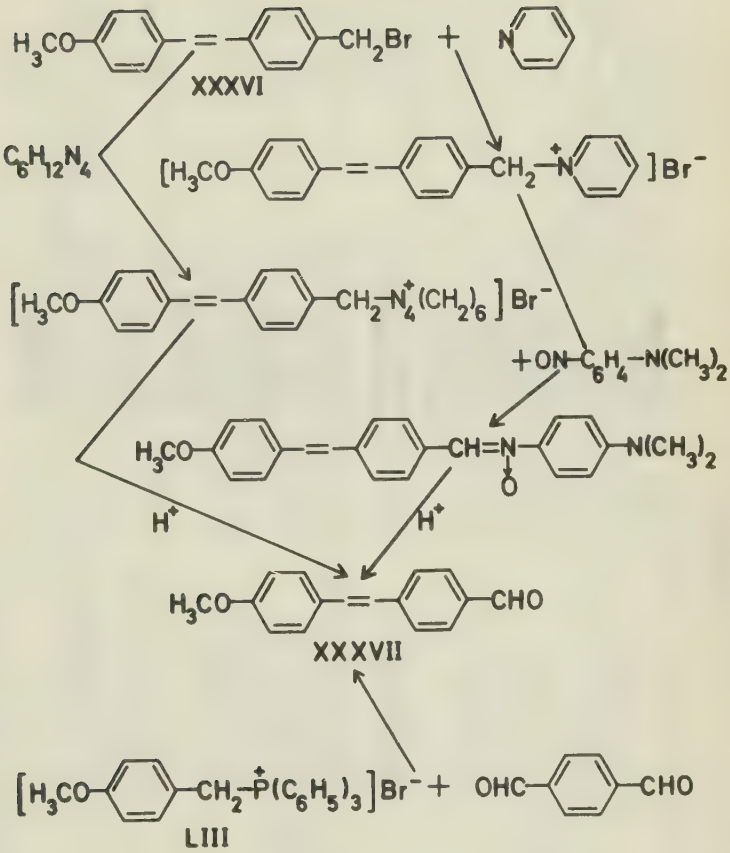

XXXVI
XXXVII
LIII

Tabelle 1 Charakteristische Daten der neu dargestellten "Zweikern"-Arylenvinylene.
D-CH=CH-A

Verbindung	D	A	Schmp. (°C)	Aussehen (krist. aus)	$\lambda_{max.}$ (Benzol)	log ε	Ausb. (%)	σ ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)	E_A (eV)
XV	4-$N(CH_3)_2$-C_6H_4	4-CN-C_6H_4	218	gelbe Blättchen (DMF/A.)	386+)	4.23	70	$1 \cdot 10^{-18}$	1.7
XVI	"	4-$COOCH_3$-C_6H_4	225-226	gelbe Blättchen (Dioxan)	377	4.24	73	$5{,}1 \cdot 10^{-14}$	1.23
XVII	"	4-HOOC-C_6H_4	275-277	gelbe Krist.(DMF)	377+)	4.32	87	$7{,}4 \cdot 10^{-14}$	0.74
XXIV	2.4-$(OCH_3)_2$-C_6H_3	2.4.6-$(NO_2)_3$-C_6H_2	188-190	dunkelrote Krist.(Bzl.)	436	4.12	35	++)	
XXV	2.4.6-$(OCH_3)_3$-C_6H_2	4-NO_2-C_6H_4	147-148	gelbe Nadeln (A.)	390	4.19	65	$1{,}7 \cdot 10^{-13}$	1.08
XXVI	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	204-205	rubinrote Krist. (Eisessig)	429	4.35	83	$2 \cdot 10^{-19}$	1.90
XXVII	"	2.4.6-$(NO_2)_3$-C_6H_2	175-177	rotviol. Nädelchen (A.)	438	4.00	20	++)	
XXVIII	"	2-NO_2-4-CN-C_6H_3	204	hellrote Nadeln (Eisessig)	364 395(sh)	4.28	78	$2 \cdot 10^{-20}$	1.90

+) in DMF ++) nicht bestimmt +++) in Alkohol

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	D	A	Schmp. (°C)	Aussehen (krist.aus)	$\lambda_{max.}$ (Benzol)	log ε	Ausb. (%)	σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	E_A (eV)
XXIX	2.4.6-$(CCH_3)_3$-C_6H_2	4-CN-C_6H_4	159-160	hellgelbe Nadeln (A.)	338[+++]	4.03	68	++)	
XXX	2.4-$(OCH_3)_2$-C_6H_3	"	124-125	gelbliche Nadeln (A.)	337[+++]	4.07	32	++)	
XXXI	"	4-$COOCH_3$-C_6H_4	98-100	grünstichige Nädelchen (CH_3OH)	335[+++]	4.07	42	++)	
XXXII	2.4.6-$(OCH_3)_3$-C_6H_2	4-HOOC-C_6H_4	205-208	gelbe Nädelchen (wss.A.)	++)		63	++)	
XXXIII	4-OCH_3-C_6H_4	4-CH_3-C_6H_4	168-170	farblose Nädelchen (A.)	++)		42	++)	
XXXIV	2.4-$(OCH_3)_2$-C_6H_3	"	65-67	verfilzte Nädelchen (CH_3OH)	++)		55	++)	
XXXV	2.4.6-$(OCH_3)_3$-C_6H_2	"	98-99	gelbgrüne Nädelchen (wss.A.)	++)		53	++)	
XXXVI	4-OCH_3-C_6H_4	4-CH_2Br-C_6H_4	143-145	farblose Nadeln (Bzl./PAe.)	++)		68	++)	

+) in DMF ++) nicht bestimmt +++) in Alkohol

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	D	A	Schmp. (°C)	Aussehen (krist.aus)	$\lambda_{max.}$ (Benzol)	log ε	Ausb. (%)	σ ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)	E_A (eV)
XXXVIII	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	4-CH_2Br-C_6H_4	175-178	gelbe Nadeln (A./Bzl.)	++)		61	++)	
XL	2.4-$(OCH_3)_2$-C_6H_3	4-HOOC-C_6H_4	217-218	fbl.Ndl.(A)	++)		80	++)	
LXI	Anthryl-(9)	4-NO_2-C_6H_4	222-223	orangerote Krist. (Bzl.)	393	3.99	57[38]	$2,5 \cdot 10^{-14}$	0.66
LXII	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	264-266	orangerote Blättchen (DMF)	443	3.81	74[38]	$2,1 \cdot 10^{-14}$	1.17
LXIII	"	2-NO_2-4-CN-C_6H_3	238-240	dunkelrote Krist.(DMF)	414	3.91	49[38]	$7,4 \cdot 10^{-12}$	0.74
LXIV	Pyrenyl-(3)	4-NO_2-C_6H_4	213-215	orangerote Krist.(DMF)	420	4.48	81[38]	++)	
LXV	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	295-297	ziegelrote Krist.(DMF)	452	4.34	74[38]	++)	
LXVI	"	2-NO_2-4-CN-C_6H_3	264-265	rote Krist.(DMF)	426	4.35	69[38]	++)	
LXVII	"	2.4.6-$(NO_2)_3$-C_6H_2	272-274	braunrote Nädelchen (DMF/A.)	467	4.08	27	++)	

++) nicht bestimmt

Tabelle 2 Charakteristische Daten der für die Untersuchung verwendeten bereits bekannten "Zweikern"-Arylenvinylene.

D-CH=CH-A

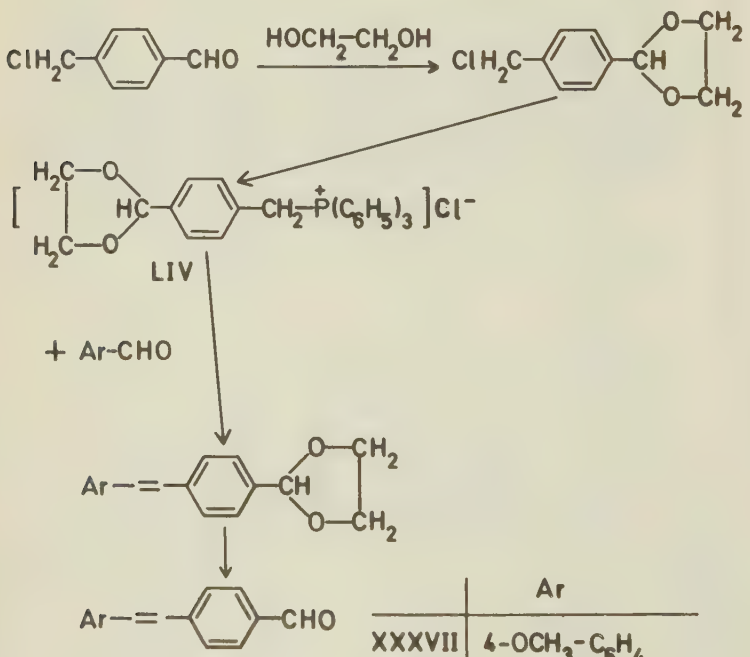
Verbindung	D	A	Schmp. (°C)	Lit.-Schmp.	$\lambda_{max.}$ (Benzol)	log ε	σ($Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$)	E_A (eV)
XII	4-$N(CH_3)_2$-C_6H_4	4-NO_2-C_6H_4	250 - 252	250-251 [59]	432 ++) 441	4.43 4.63	$1 \cdot 10^{-16}$	2.16
XIII								
XIII	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	181	181 [60]	482 ++) 484	4.39 4.36	$5 \cdot 10^{-17}$	1.43
XIV	"	2.4.6-$(NO_2)_3$-C_6H_2	230 - 232 (Zers.)	232-233 [79]	520	4.20	+)	
XIX	4-OCH_3-C_6H_4	4-NO_2-C_6H_4	132 - 134	132-134 [59]	368	4.09	$4.4 \cdot 10^{-16}$	1.70
XX	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	162	163 [63]	403	4.31	$4 \cdot 10^{-18}$	2.22
XXI	"	2.4.6-$(NO_2)_3$-C_6H_2	166 - 167	167-168 [63]	443	4.18	+)	
XXII	2.4-$(OCH_3)_2$-C_6H_3	4-NO_2-C_6H_4	116	116 [61]	382	4.16	$1,7 \cdot 10^{-16}$	1.40
XXIII	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	168 - 169	170 [62]	418	4.31	$4,5 \cdot 10^{-17}$	1.57
IXL	4-$N(CH_3)_2$-C_6H_4	C_6H_5	148 - 149	150 [64]	355	4.48	$1,1 \cdot 10^{-12}$	0.50
XLI	4-OCH_3-C_6H_4	4-OCH_3-C_6H_4	212 - 213	214-215 [37]	297 ++) 325 (sh)	4.24	$1,2 \cdot 10^{-14}$	0.93
XLII	"	C_6H_5	134 - 135	135-136 [65]	345 (sh) 322 (A.)	4.45	+)	

+) nicht bestimmt ++) in DMF

Der Aldehyd XXXVII konnte auch durch einseitige Umsetzung von Terephthalaldehyd mit Triphenyl-(4-methoxybenzyl)-phosphoniumbromid (LIII) nach WITTIG dargestellt werden.

Negativ verliefen die Versuche die Di- und Trimethoxy-stilbenaldehyde durch STEPHEN-Reduktion aus den Nitrilen XXIX und XXX zu gewinnen, da die Brommethylverbindungen als Ausgangsprodukte für eine SOMMELET- oder KRÖHNKE-Reaktion nicht zugänglich waren.

Zur Darstellung der ungesättigten Aldehyde XVIII, XC, XCI, XCII, XXXVII, XLIII und XLIV wurde ein neuer Weg beschritten:

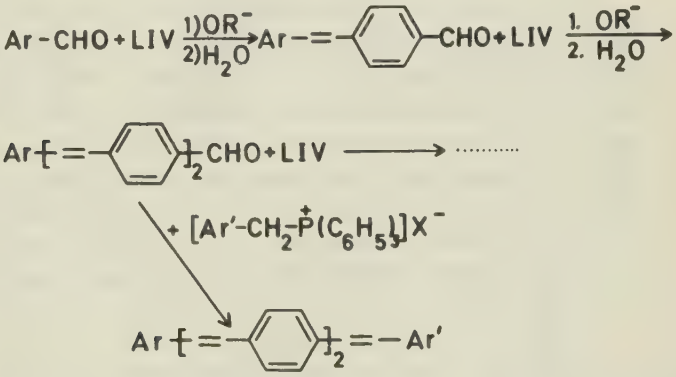


	Ar
XXXVII	4-OCH_3-C_6H_4
XC	2.4-$(OCH_3)_2$-C_6H_3
XCI	2.4.6-$(OCH_3)_3$-C_6H_2
XCII	Anthryl-(9)
XVIII	4-$N(CH_3)_2$-C_6H_4
XLIII	4-OHC-C_6H_4
XLIV	4-NO_2-C_6H_4

Zunächst wurde 4-Chlormethylbenzaldehyd, der nach BAKER et al. (57) durch Chlorierung der Methylgruppe in p-Tolunitril und nachfolgende STEPHEN-Reduktion der Nitrilgruppe zugänglich ist, mit Äthylenglykol in das Äthylenacetal übergeführt - diese Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich, der Aldehyd wird leicht zurückgebildet - und dieses in das Phosphoniumsalz LIV, welches nun mit einem aromatischen Aldehyd nach WITTIG zum ungesättigten Acetal umgesetzt wird. Das Acetal läßt sich mit verd. Essigsäure schnell und fast quantitativ in den freien Aldehyd überführen.

Alle neu dargestellten Aldehyde wurden durch Aufnahme der IR-, UV- und Massenspektren charakterisiert, die bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen XLIII (25) und XLIV (58) durch Mischschmelzpunkt mit authentischem Material.

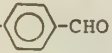
Das Phosphoniumsalz LIV stellt einen Baustein zum stufenweisen Aufbau von Arylenvinylenen dar:



Das Verfahren ist allgemein zur Darstellung auch heterocyclisch substituierter "Zweikern"-Aldehyde anwendbar. Das so erhaltene Aldehydsystem kann durch Wiederholung der Umsetzung mit LIV um jeweils eine Formylstyryl-Einheit verlängert werden. Eine Grenze der Anwendung besteht allerdings in der bei p-Verbindungen bald eintretenden Schwerlöslichkeit.

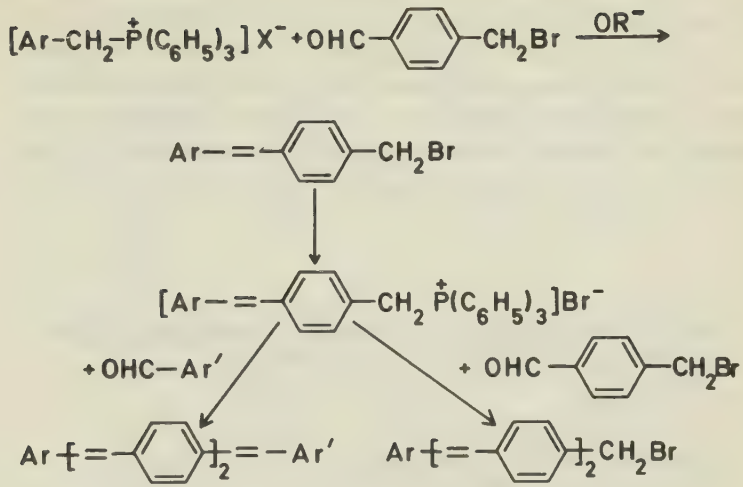
Ein ähnlicher Weg auf etwa inverse Art wurde von DREFAHL (35) beschrieben, bei dem ein Phosphoniumsalz als Anfangskomponente vorhanden sein muß :

Tabelle 3 Charakterisierung der durch WITTIG-Reaktion dargestellten ungesättigten "Zweikern"-Aldehyde

D-CH=CH-  -CHO

Verbindung	D	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Farbe	$\lambda_{max.}$	Massenspektrum (m/e)
XVIII	4-$N(CH_3)_2$-C_6H_4	216-218	55	orange	404 ($CHCl_3$)	251(100),250(30),179(4),178(11), 165(3).
XXXVII	4-OCH_3-C_6H_4	146-148	65	hellgelb	345 (A.)	238(100),237(4),209(3),165(35), 152(11).
XC	2.4-$(OCH_3)_2$-C_6H_3	101-102	50	gelb	357 (A.)	268(100),225(10),165(16),152(8).
XCI	2.4.6-$(OCH_3)_3$-C_6H_2	131-133	52	orange-gelb	359 (A.)	298(100, 165(5),152(8).
XLIII	4-CHO-C_6H_4	168-170[+)]	43	gelb	+++)	
XLIV	4-NO_2-C_6H_4	216[++)]	50	gelb	+++)	
XCII	Anthryl-(9)	156-158	62	gelb	392 ($CHCl_3$)	308(100),307(17),279(21),278(16), 277(14),276(16),192(32),138(16).

[+)] Lit.-Schmp. 169-170°[25)] [++)] Lit.-Schmp. 211-212°[58)] [+++)] nicht bestimmt



Da aber in diesem Fall zur Darstellung von Dimethylamino- und Polymethoxybenzyl-triphenylphosphoniumbromiden die benötigten substituierten Benzylbromide nicht darstellbar sind - beim Versuch 2.4-Dimethoxytoluol zu bromieren wurde HBr abgespalten, und es resultierte ein zähes braunes Öl; ebenso negativ verlief der Versuch Resorcindimethyläther mit Methylchlormethyläther zu chlormethylieren, unter heftiger Reaktion entstand ein sehr wenig lösliches, offenbar polymeres Produkt - kann das Verfahren von DREFAHL hier nicht angewendet werden.

Das symmetrische 4.4'-Dimethoxystilben (XLI) konnte durch WITTIG-Reaktion aus Anisaldehyd und LIII in besserer Ausbeute, als in der Literatur (37) beschrieben, hergestellt werden.

3.2.2. Darstellung der Butadiene und Hexatriene.

Mit steigender Anzahl von Doppelbindungen zwischen zwei aromatischen Systemen sinken die Ausbeuten bei der Synthese

mittels Aldolkondensation. Hier führen WITTIG-Reaktion und "PO-aktivierte Olefinierung" zu besseren Ergebnissen. So konnte das Butadien XLV sowohl nach WITTIG (38) als auch durch "PO-aktivierte Olefinierung" - nach dieser Methode in wesentlich besserer Ausbeute - erhalten werden. Ebenfalls nach WITTIG gelang die Darstellung des Hexatriens XLVI aus LV und 1-(p-Dimethylaminophenyl)-pentadien-(1.3)-al-(5) :

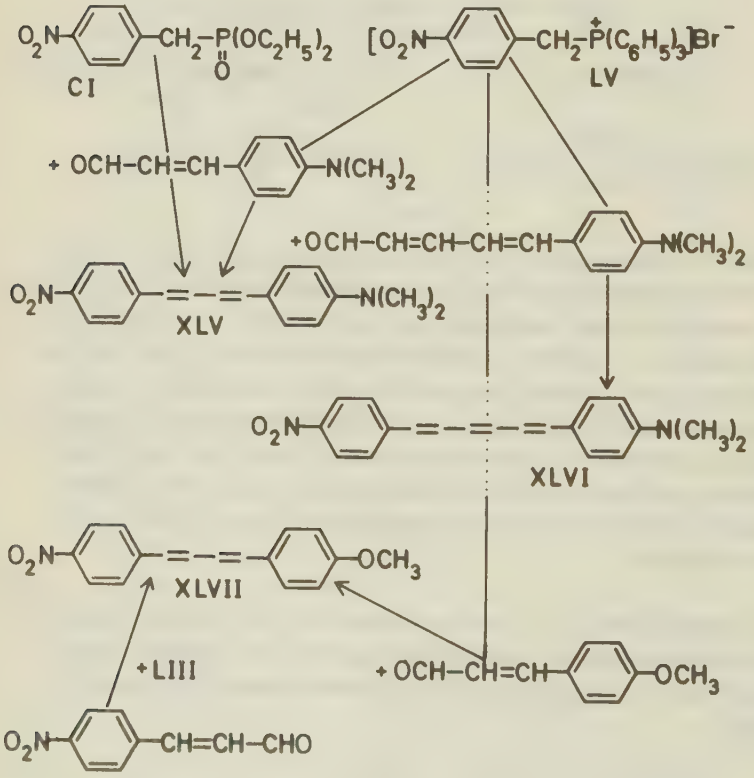


Tabelle 4 Charakterisierung der Butadiene und Hexatriene

$D-(-CH=CH-)_n-A$

Verbindung	D	A	n	Schmp. (°C)	Aussehen (krist.aus)	Ausb. (%)	λ max.	log ε
XLV	$4-N(CH_3)_2-C_6H_4$	$4-NO_2-C_6H_4$	2	264-266[38]	rostbraune Blättchen (DMF)	65	450	4.49
XLVI	"	"	3	279-281	tiefbraune Kriställchen (DMF)	28	462	4,58
XLVII	$4-OCH_3-C_6H_4$	"	2	174	orangerote Nadeln (DMF/A.)	68	399	4.51
XLVIII	$4-N(CH_3)_2-C_6H_4$	C_6H_5	2	180[39]	gelbe Blättchen (DMF)	74	377	4.64
IL	"	"	3	205-206[38]	goldgelbe Blättchen (DMF)	76	398	4.74
LX	"	$2.4-(NO_2)_2-C_6H_3$	2	208-210	schwarzrote Nädelchen (Bzl./A)	25	489 496 +)	4.21 4.45
CV	$4-CH_3-C_6H_4$	$4-NO_2-C_6H_4$	2	168-169	orange Nadeln (DMF/A.)	58	++)	

+) in DMF ++) nicht bestimmt

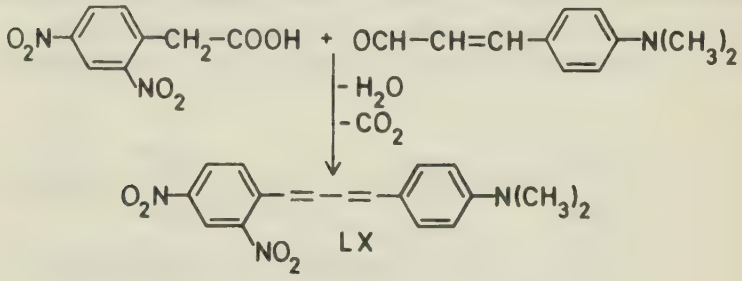
Tabelle 5 Charakterisierung der Triphenylphosphoniumhalogenide

$[R\text{-}(\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-})_n\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{P}(C_6H_5)_3]X^-$

Verbindung	R	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Aussehen	n	X
L	4-CN-C_6H_4	319-321	93	farblose Kristalle (A./Ae.)	0	Br
LI	4-$COOCH_3$-C_6H_4	243-244	94	farblose Kristalle (A./Ae.)	0	Br
LII	4-CH_3-C_6H_4	276 [85]	93	farblose Kriställchen (A./Ae.)	0	Br
LIII	4-OCH_3-C_6H_4	217 [85]	82	farblose Kriställchen (W.-Isopropanol)	0	Br
LIV	4-[1.3-Dioxolanyl-(2)]	260	83	farblose Kristalle (A./Ae.)	0	Cl
LV	4-NO_2-C_6H_4	275 [39]	85	farblose Kristalle (A./Ae.)	0	Br
LVI	"	300 (Zers.)	92	gelbe Nädelchen (A.)	1	Br
LVII	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	271-275	88	derbe gelbe Krist. (CH_3OH)	1	Br
LVIII	4-OCH_3-C_6H_4	272-274	83	farblose Nädelchen (A./Ae.)	1	Br
LIX	2.4-$(OCH_3)_2$-C_6H_3	261-263	74	gelbes Pulver (DMF/Ae.)	2	Br
XCV	4-CH_3-C_6H_4	286 [35]	85	farblose Kristalle (A./Ae.)	1	Br

Das Butadien XLVII konnte sowohl durch Umsetzung von LV mit 4-Methoxyzimtaldehyd als auch durch Reaktion von LIII mit 4-Nitrozimtaldehyd synthetisiert werden.

Da 2.4-Dinitrobenzylchlorid mit Triphenylphosphin kein Salz bildet, sondern neben der Bildung von teerigen Produkten unter Abspaltung von HCl in 2.4.2'.4'-Tetranitrostilben übergeht (38), mußte die Darstellung des dinitrierten Diphenylbutadiens LX durch Aldolkondensation versucht werden, wobei die Ausbeute allerdings gering war:



3.2.3. Darstellung der Distyrylbenzole

Um nach WITTIG ein System dieser Art zu synthetisieren, sind mehrere Wege denkbar:

1) $D\text{-}CHO + (A\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{P}(C_6H_5)_3)X^-$

2) $D\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-}CHO + (A\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{P}(C_6H_5)_3)X^-$

3) $(D\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{P}(C_6H_5)_3)X^- + A\text{-}CHO$

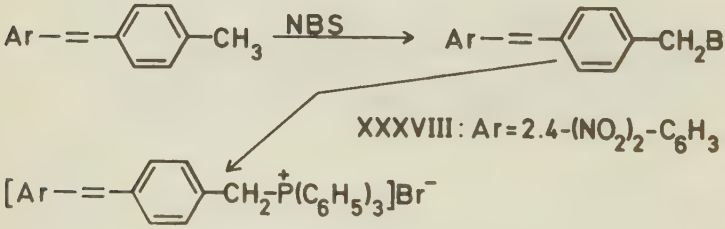
4) $(D\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{P}(C_6H_5)_3)X^- + A\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-}CHO$

$$D\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}A$$

Die Wege 3) und 4) sind nicht zu verwirklichen, da die

entsprechenden Brommethylverbindungen, aus denen noch die Triphenylphosphoniumsalze darzustellen wären, mit einer Dimethylamino- oder zwei bzw. drei Methoxygruppen als D nicht erhältlich sind.

Weg 2) wäre durchführbar unter Benutzung der allerdings etwas umständlicher darstellbaren Stilbenaldehyde. Die unter 1) aufgeführte Möglichkeit führt am leichtesten zum Ziel. Zunächst wurden zu diesem Zweck 4-Nitro- und 2.4-Dinitro-4'-methylstilben durch Bromierung mit NBS in die entsprechenden Brommethylverbindungen - XXXVIII wurde erstmals synthetisiert - übergeführt und anschließend mit Triphenylphosphin in sehr guten Ausbeuten die Phosphoniumsalze LVI und LVII dargestellt.



	Ar
LVI	4-NO_2-C_6H_4
LVII	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3
LVIII	4-OCH_3-C_6H_4

Analog ergab XXXVI mit Triphenylphosphin das Salz LVIII. Die bei Raumtemperatur in Methanol bereits schwer löslichen Phosphoniumsalze LVI und LVII wurden deshalb bei der Umsetzung zu Distyrylbenzolen bei leicht erhöhter Temperatur eingesetzt (35-40°). So wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Distyrylbenzole durch Umsetzung der sechs Aldehyde 4-Dimethylamino-, Anis-, 2.4-Dimethoxy- und 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd sowie Anthracen-(9)- und Pyren-(3)-aldehyd mit den Phosphoniumsalzen LVI und LVII in guten bis hervorragenden Ausbeuten dar-

Tabelle 6 Eigenschaften der neu dargestellten "Dreikern"-Arylenvinylene

D-CH=CH-C_6H_4-CH=CH-A

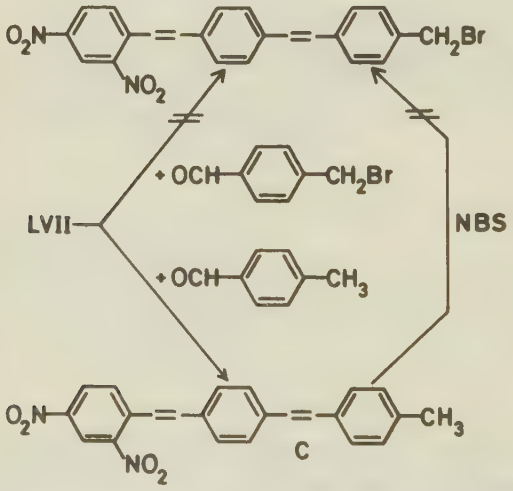
Verbindung	D	A	Schmp. (°C)	Aussehen (krist.aus)	Ausb. (%)	$\lambda_{max.}$	log ε	($Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$)	E_A (eV)
LXVIII	4-$N(CH_3)_2$-C_6H_4	4-NO_2-C_6H_4	>350	kupferne Blättchen (DMF)	43	432 ++)	4.63	$2 \cdot 10^{-17}$	1.66
LXIX	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	214-216	schwarzrote Nadeln (DMF/A.)	38	456 ++)	4.51	$1 \cdot 10^{-15}$	1.38
LXX	4-OCH_3-C_6H_4	4-NO_2-C_6H_4	249-251	gelbe Krist. (Bzl.)	78	401	4.65	$1 \cdot 10^{-17}$	2.20
LXXI	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	178-179	orangerote Nädelchen (DMF/A.)	83	430	4.50	$7 \cdot 10^{-18}$	1.60
LXXII	2.4-$(OCH_3)_2$-C_6H_3	4-NO_2-C_6H_4	175-177	orangerote Krist. (Bzl.)	75	410	4.65	$1 \cdot 10^{-17}$	1.70
LXXIII	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	207-208	rote Kriställchen (Bzl.)	73	439	4.49	$2,4 \cdot 10^{-16}$	0.61
LXXIV	2.4.6-$(OCH_3)_3$-C_6H_2	4-NO_2-C_6H_4	182-185	orangerote Blättchen (Bzl.)	73	417	4.65	$6,3 \cdot 10^{-14}$	1.04
LXXV	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	208-211	dunkelrote Blättchen (Bzl.)	62	450	4.45	$4 \cdot 10^{-15}$	1.35
LXXVII	Anthryl-(9)	4-NO_2-C_6H_4	251-252	orange Krist. (DMF/A.)	68	404	4.54	$2 \cdot 10^{-15}$	0.69
LXXVIII	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	257-261	dunkelroteNadeln (DMF)	61	415	4.34	$3,6 \cdot 10^{-12}$	0.65
LXXIX	Pyrenyl-(3)	4-NO_2-C_6H_4	247-249	orangegelbe Krist. (DMF)	62	416	4.73	$5,8 \cdot 10^{-12}$	0.56
LXXX	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	288-289	dunkelrote Nadeln (DMF)	58	442	4.56	$4,5 \cdot 10^{-15}$	0.93
C	4-CH_3-C_6H_4	"	175-176	orange Nadeln (Bzl.)	78	+++)		+++)	
LXXVI	4-OCH_3-C_6H_4	4-OCH_3-C_6H_4	305-306 +)	gelbe Blättchen (DMF)	78	371	4.76	+++)	

+) Lit.-Schmp. 305-307 (86) ++) in DMF +++) nicht bestimmt

gestellt. Für spektroskopische Vergleichsuntersuchungen wurde das symmetrische 1.4-Bis-(4-methoxystyryl)-benzol LXXVI aus Anisaldehyd und LVIII gewonnen.

3.2.4. Darstellung der Distyrylstilbene

Ebenso wie im vorangehenden Abschnitt für die Distyrylbenzole erläutert, sind auch zur Darstellung der Distyrylstilbene mehrere Möglichkeiten denkbar. So sollten durch Umsetzung der Phosphoniumsalze LVI und LVII mit p-Toluylaldehyd bzw. 4-Brommethylbenzaldehyd die entsprechenden 4-Methyl- bzw. 4-Brommethyl-distyrylbenzole und aus diesen wieder die nun um eine Styryleinheit verlängerten Phosphoniumsalze darstellbar sein.



Diese "Dreikern"-Phosphoniumsalze würden dann mit den entsprechenden Aldehyden die gesuchten Distyrylstilbene liefern. Die Methylverbindung C wurde zwar auf diese Weise synthetisiert, sie ließ sich jedoch nicht mit NBS bromieren. Bei der Umsetzung von LVII mit 4-Brommethylbenzaldehyd

Tabelle 7 Eigenschaften der neu dargestellten "Vierkern"-Arylenvinylene

D-CH=CH-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-CH=CH-A

Verbindung	D	A	Schmp. (°C)	Aussehen (krist.aus)	Ausb. (%)	$\lambda_{max.}$	log ε	($Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$)	E_A (eV)
LXXXI	4-$N(CH_3)_2$-C_6H_4	4-NO_2-C_6H_4	>350	ziegelrotes Pulver (DMF)	93	376 +)	ges.Lsg.	$7 \cdot 10^{-17}$	1.43
LXXXII	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	210 (Zers.)	dunkelbraune Krist. (DMF/A.)	84	408 +)	4.66	$4{,}4 \cdot 10^{-16}$	1.21
LXXXIII	4-OCH_3-C_6H_4	4-NO_2-C_6H_4	>350	gelbe Blättchen (DMF)	89	413 +)	4.84	$1 \cdot 10^{-19}$	2.00
LXXXIV	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	262-264	dunkelgelbe Blättchen (DMF)	90	431	4.61	10^{-18}	1.7
LXXXV	2.4-$(OCH_3)_2$-C_6H_3	4-NO_2-C_6H_4	261-263	orange Blättchen (DMF)	87	416	4.80	$7{,}8 \cdot 10^{-14}$	0.75
LXXXVI	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	275-278	rote Blättchen (DMF)	92	438	4.61	$3 \cdot 10^{-18}$	1.4
LXXXVII	2.4.6-$(OCH_3)_3$-C_6H_2	4-NO_2-C_6H_4	246-248	rote Kriställchen (Dioxan)	85	419	4.76	$\sim 10^{-15}$ (150°C)	-
LXXXVIII	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	217-218	rotviol.Nädelchen (Bzl.)	92	445	4.52	$4{,}5 \cdot 10^{-17}$	1.21
LXXXIX	4-OCH_3-C_6H_4	4-OCH_3-C_6H_4	368-370	gelbe Krist. (DMF)	64	390	ges.Lsg.	$1{,}4 \cdot 10^{-13}$	0.98
XCIII	Anthryl-(9)	4-NO_2-C_6H_4	315-317	ockergelbe Blättchen (DMF)	72	412	4.83	$3 \cdot 10^{-12}$	0.78
XCIV	"	2.4-$(NO_2)_2$-C_6H_3	326-328	rote Rhomben (DMF)	63	428	4.65	$1 \cdot 10^{-15}$	0.36

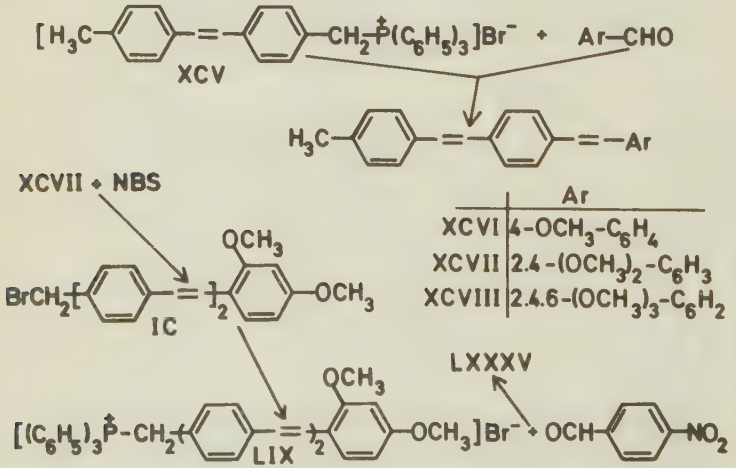
+) in DMF

nach WITTIG wurde nur ein halogenfreies, nicht näher untersuchtes Produkt gewonnen. Das gleiche gilt für die mononitrierten Verbindungen.

Die zum Ziel führende Methode bestand in der Verknüpfung eines "Zweikern"-Aldehyds mit einem "Zweikern"-Phosphoniumsalz nach WITTIG.

So wurden die in Tabelle 7 aufgeführten Distyrylstilbene durch Umsetzung der Aldehyde XVIII, XXXVII, XC und XCI (Tab. 3) mit den Phosphoniumsalzen LVI und LVII in meist guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Das symmetrische 4.4'-Bis-(4-methoxystyryl)-stilben LXXXIX wurde für spektroskopische Vergleiche aus dem Aldehyd XXXVII und dem Phosphoniumsalz LVIII (Tab. 5) dargestellt.

Durch Umsetzung des nach DREFAHL (35) gewonnenen Phosphoniumsalzes XCV mit Anis-, 2.4-Dimethoxy- und 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd konnten die entsprechenden drei methoxylierten 4-Methyl-distyrylbenzole XCVI-XCVIII synthetisiert werden:



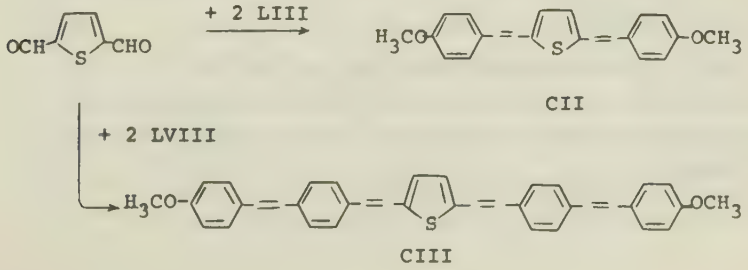
XCVI ist in CCl_4 bereits zu schwer löslich, um noch mit NBS bromiert werden zu können. Lediglich die 2.4-Dimethoxyverbindung XCVII ergab bei der Bromierung in annehmbarer

Ausbeute die gewünschte Brommethylverbindung. Das aus IC hergestellte Phosphoniumsalz LIX ergab mit p-Nitrobenzaldehyd ebenso wie die Umsetzung des Stilbenaldehyds XC mit dem Phosphoniumsalz LVI das Distyrylstilben LXXXV. Nach der Isomerisierung zeigten die beiden auf verschiedenem Wege hergestellten Proben identische IR- und UV-Spektren. Alle in diesem Abschnitt beschriebenen WITTIG-Reaktionen lieferten die Olefine als cis-trans-Isomerengemische. Um die Verbindungen zur all-trans-Form zu isomerisieren, wurde unter Zusatz von etwas Jod 4-8 Stunden in siedendem absolutem Xylol oder 1-Methylnaphthalin erhitzt. Dabei spielt es offenbar keine Rolle, ob die Verbindungen völlig oder nur teilweise gelöst sind, nur muß bei unvollkommener Löslichkeit die Reaktionszeit bis auf etwa 10 Stunden verlängert werden. Während der Isomerisierung sollte unter Ausschluß von Licht gearbeitet werden. Der Verlauf der Umlagerung kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden.

3.2.5. Thiophenhaltige Arylenvinylene

Ersetzt man in einem unsubstituierten oligomeren Arylenvinylen eine oder mehrere Phenylengruppen durch Thiophen, so besitzt das Thiophenderivat gegenüber dem reinen Kohlenwasserstoff regelmäßig die bessere elektrische Leitfähigkeit (40, 41).

Um diese Befunde an p-methoxylierten Verbindungen zu überprüfen, wurden durch Umsetzung von 2.5-Bis-(formyl)-thiophen mit 2 Mol LIII sowie 2 Mol LVIII die drei- bzw. fünfkernigen Thiophenderivate CII und CIII synthetisiert. Auch diese Substanzen wurden jeweils 8 Stunden in absolutem Xylol mit etwas Jod isomerisiert.



4. Messungen

4.1. Elektrische Leitfähigkeit und thermische Aktivierungsenergie

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit wurden die Substanzen, die zuvor sorgfältig pulverisiert und im Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet worden waren, unter einem Druck von 1500 $Kp \cdot cm^{-2}$ zu Tabletten gepreßt und in einer von DANHÄUSER und MANECKE (90) beschriebenen Apparatur unter einer Spannung von 85 V vermessen. Dabei wurden die Substanzen zunächst, je nach Schmelzpunkt der Probe, auf 120-170° C erhitzt und nun bei absteigender Temperatur und konstantem Druck von 1500 $Kp \cdot cm^{-2}$ möglichst viele Meßpunkte aufgenommen. Der durch die Tablette fließende Strom wurde mit Hilfe eines Pikoamperemeters (Meßbereich 10^{-5} - 10^{-12} A, Firma KNICK) gemessen.

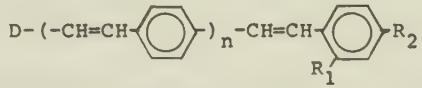
Die Leitfähigkeit der untersuchten Substanzen ist temperaturabhängig, was die Leitfähigkeitsmessungen bei Temperaturen zwischen 25 und 170° C ergaben. Zur Auswertung der Meßergebnisse wurden die Logarithmen der Leitfähigkeit gegen die reziproken Temperaturwerte aufgetragen. Für alle untersuchten Substanzen ergaben sich Geraden, so daß die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur durch die Gleichung

$$\sigma = \sigma_o \cdot e^{-\frac{E_A}{2kT}}$$

wiedergegeben werden kann. Aus den graphischen Darstellungen ließen sich mit Hilfe dieser Gleichung Aktivierungsenergie und σ_o berechnen.

In Tab. 8 sind die Werte für $\sigma_{298°K}$, σ_o und E_A aller in dieser Arbeit untersuchten Arylenvinylene zusammengestellt. Die Auswertung dieser Messungen führt zu folgenden Feststellungen:

Tabelle 8 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an einigen oligomeren Arylenvinylenen



Verbindung	n	R_1	R_2	D	$\sigma_{298}{}^{o}K$	σ_o	E_A
XLI	0	H	OCH_3	4-OCH_3-C_6H_4	$1,2\cdot10^{-14}$	$9,5\cdot10^{-6}$	0,93
XIX	0	H	NO_2	"	$4,4\cdot10^{-16}$	$1,2\cdot10^{-1}$	1,70
XX	0	NO_2	"	"	$4\cdot10^{-18}$	24	2,2
LXX	1	H	"	"	$1,3\cdot10^{-17}$	40	2,22
LXXI	1	NO_2	"	"	$6,6\cdot10^{-18}$	$3,3\cdot10^{-4}$	1,60
LXXXIII	2	H	"	"	$1\cdot10^{-19}$	-	2,0
LXXXIV	2	NO_2	"	"	$1\cdot10^{-18}$	-	1,7
XXII	0	H	"	2.4-$(OCH_3)_2C_6H_3$	$1,7\cdot10^{-16}$	$1,1\cdot10^{-4}$	1,40
XXIII	0	NO_2	"	"	$4,5\cdot10^{-17}$	$5,0\cdot10^{-4}$	1,57
LXXII	1	H	"	"	$1,1\cdot10^{-17}$	$3,2\cdot10^{-3}$	1,70
LXXIII	1	NO_2	"	"	$2\cdot10^{-19}$	0,27	2,2
LXXXV	2	H	"	"	$7,8\cdot10^{-14}$	$4,0\cdot10^{-6}$	0,75
LXXXVI	2	NO_2	"	"	$3\cdot10^{-18}$	$1\cdot10^{-5}$	1,40
XXV	0	H	NO_2	2.4.6-$(OCH_3)_3C_6H_2$	$1,7\cdot10^{-13}$	$2,5\cdot10^{-4}$	1,08

Tabelle 8 (Fortsetzung I)

Verbindung	n	R_1	R_2	D	σ_{298^oK}	σ_o	E_A
XXVI	O	NO_2	"	2.4.6-$(OCH_3)_3C_6H_2$	$2\cdot10^{-19}$	-	1,9
XXVIII	O	NO_2	CN	"	$2\cdot10^{-20}$	$4\cdot10^{-4}$	1,9
LXXIV	1	H	NO_2	"	$6,3\cdot10^{-14}$	$1,6\cdot10^{-6}$	1,04
LXXV	1	NO_2	"	"	$4,0\cdot10^{-15}$	$9,6\cdot10^{-4}$	1,35
LXXXVII	2	H	"	"	10^{-15} (150°C)	-	-
LXXXVIII	2	NO_2	"	"	$4,5\cdot10^{-17}$	$3,2\cdot10^{-7}$	1,21
XII	O	H	"	4-$N(CH_3)_2$-C_6H_4	$1\cdot10^{-16}$	$1,8\cdot10^{+2}$	2,16
XIII	O	NO_2	"	"	$5\cdot10^{-17}$	$3,0\cdot10^{-5}$	1,43
LXVIII	1	H	"	"	$2\cdot10^{-17}$	$1,7\cdot10^{-3}$	1,66
LXIX	1	NO_2	"	"	$1\cdot10^{-15}$	$3,0\cdot10^{-4}$	1,38
LXXXI	2	H	"	"	$7\cdot10^{-17}$	$1,1\cdot10^{-5}$	1,43
LXXXII	2	NO_2	"	"	$4,4\cdot10^{-16}$	$1,0\cdot10^{-5}$	1,21
IXL	O	H	H	"	$1,1\cdot10^{-12}$	$1,8\cdot10^{-8}$	0,50
XVII	O	H	COOH	"	$7,4\cdot10^{-14}$	$1,3\cdot10^{-7}$	0,74
XVI	O	"	$COOCH_3$	"	$5,1\cdot10^{-14}$	$1,7\cdot10^{-3}$	1,23
XV	O	"	CN	"	$1\cdot10^{-18}$	-	1,7

Tabelle 8 (Fortsetzung II)

Verbindung	n	R_1	R_2	D	$\sigma_{298°K}$	σ_o	E_A
LXI	O	H	NO_2	Anthryl-(9)	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$6,6 \cdot 10^{-9}$	0,66
LXII	O	NO_2	"	"	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	1,17
LXIII	O	"	CN	"	$7,4 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	0,74
LXXVII	1	H	NO_2	"	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,69
LXXVIII	1	NO_2	"	"	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,65
XCIII	2	H	"	"	$2,9 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,78
XCIV	2	NO_2	"	"	$\sim 10^{-14}$	-	$\sim$ 0,4
LXXIX	1	H	"	Pyrenyl-(3)	$5,8 \cdot 10^{-12}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	0,56
LXXX	1	NO_2	"	"	$4,5 \cdot 10^{-15}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,93

1) Beim Übergang vom Zweikern über den Dreikern zum Vierkern mit jeweils gleichem Substitutionsmuster ist keine signifikante Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der π-Elektronenzahl festzustellen. Innerhalb der Gruppe der 2.4-Dinitroverbindungen liegt das Maximum der Leitfähigkeit stets beim Dreikern.

2) Bei Systemen mit gleicher Kernanzahl nimmt die Leitfähigkeit mit wachsendem Methoxylierungsgrad im allgemeinen zu, was bei den Dinitroverbindungen besonders deutlich zu erkennen ist. Noch verbessernd auf σ wirkt sich die Einführung der Anthracen- und Pyrenreste als Elektronendonatoren aus. Bei den Mononitroverbindungen haben die Anthracen- und Pyrenderivate die besten Leitfähigkeiten.

3) In der Serie der 4-Dimethylaminostilbene konnte bei Substitution in 4'-Stellung eine Abnahme der Leitfähigkeit mit folgenden Substituenten gefunden werden (in Klammern die Aktivierungsenergie):

4'-H: $\sigma=1{,}1\cdot10^{-12}$ (0,50); 4'-COOH: $\sigma=7{,}4\cdot10^{-14}$ (0,74);
4'-$COOCH_3$: $\sigma=5{,}1\cdot10^{-14}$ (1,23); 4'-NO_2: $\sigma=1\cdot10^{-16}$ (2,16);
2'.4'-$(NO_2)_2$: $\sigma=5\cdot10^{-17}$ (1,43); 4'-CN: $\sigma=1\cdot10^{-18}$ (1,7).

Eine Verlängerung der konjugierten C-Kette führt bei dem zuerst aufgeführten System zu einem Ansteigen der Leitfähigkeit und Abnahme der thermischen Aktivierungsenergie:

Äthylen: $\sigma=1{,}1\cdot10^{-12}$ (0,50); Butadien: $\sigma=4{,}5\cdot10^{-12}$ (0,42);
Hexatrien: $\sigma=1{,}3\cdot10^{-10}$ (0,38).

Im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen (trans-Stilben: $\sigma<10^{-19}$ und 1.6-Diphenylhexatrien: $\sigma\sim10^{-18}$; $E_A\sim1{,}3$ eV) ergibt die einseitige Einführung der Dimethylaminogruppe eine sehr starke Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit.

4) Der von MANECKE et al. (40) erhaltene Befund, daß der Ersatz einer oder mehrerer Arylengruppen in einem

oligomeren oder polymeren Arylenvinylen durch einen Thiophenrest zu einer kräftigen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt, konnte an den zwei 4.4'-Dimethoxyverbindungen CII und CIII voll bestätigt werden:

Tabelle 9 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an einigen Thiophenderivaten und deren unsubstituierten Arylengrundkörpern

Verbindung	σ_{298^oK}	σ_o	E_A
1.4-Bis-(styryl)-benzol	$3 \cdot 10^{-19}$	$4 \cdot 10^{-7}$	1,5
1.4-Bis-(4-(4-styryl)-styryl)-benzol	$1 \cdot 10^{-18}$	$7 \cdot 10^{-2}$	2,0
2.5-Bis-(styryl)-thiophen	$5 \cdot 10^{-16}$	$9 \cdot 10^{-7}$	1,1
2.5-Bis-(4-(4-styryl)-styryl)-thiophen	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,75
2.5-Bis-(4-methoxy-styryl)-thiophen (CII)	$9{,}1 \cdot 10^{-15}$	$4 \cdot 10^{-5}$	1,12
2.5-Bis-(4-(4-methoxy-styryl)-styryl)-thiophen (CIII)	$2{,}2 \cdot 10^{-12}$	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,75

Die Aktivierungsenergien der methoxylierten Verbindungen sind mit denen der unsubstituierten Thiophengrundkörper identisch, während beim Dreikern die Leitfähigkeit gegenüber dem Grundkörper um 1,5 Größenordnungen größer und beim Fünfkern um eine Größenordnung kleiner ist.

Zusammenfassend kann auf Grund der hier vorliegenden Werte festgestellt werden, daß starke Elektronenakzeptorgruppen (NO_2 und CN) am einen Ende des konjugierten Systems die elektrische Leitfähigkeit bei den in dieser Arbeit untersuchten Arylenvinylenen äußerst negativ beeinflussen. Positiv wirkende Faktoren sind erstens die Einführung von

Elektronendonatorgruppen ($N(CH_3)_2$ und OCH_3) sowie kondensierter Aromaten (Anthracen und Pyren) an das eine Ende des konjugierten Systems und zweitens die Verlängerung der Konjugationskette zwischen den aromatischen Systemen.

Die Arylenvinylene lagen stets in der all-trans-Form vor, was nach Isomerisierung der Verbindungen in absolutem Xylol mit Jod aus den IR-Spektren (siehe Kap. 4.3.) sowie aus der Einheitlichkeit der Dünnschichtchromatogramme hervorging.

Die mit wachsender π-Elektronenzahl zu erwartende Abnahme der thermischen Aktivierungsenergie, die von ELEY und PARFITT (12) an einer großen Zahl organischer Halbleiter dargestellt worden ist, kann an den in dieser Arbeit untersuchten Systemen nicht immer bestätigt werden. Möglicherweise wirken sich außer der Anzahl konjugierter π-Elektronen auch noch andere Faktoren, wie z.B. die Kristallklasse der entsprechenden Verbindungen oder minimale Verunreinigungen der Proben (z.B. adsorbierter Sauerstoff) auf die Aktivierungsenergie aus.

Eine Erhöhung der Polarität von Arylenvinylenen durch Einführung von Substituenten mit -M-Effekt an das eine Ende und von Substituenten mit +M-Effekt an das andere Ende der konjugierten Systeme führte im Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit nicht zu den erwarteten Ergebnissen.

Möglicherweise wird durch eine Ausrichtung der Moleküle parallel zueinander (Schmelzen und Abschrecken im starken elektrischen Feld) eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit zu erreichen sein.

4.2. Elektronenspektren substituierter Arylenvinylene

4.2.1. Der sichtbare Bereich

Wenn man die Absorptionsspektren der in dieser Arbeit dargestellten konjugierten Systeme untersucht, sollte man von vorneherein annehmen können, daß bei gleichem Substitutions-

muster mit steigender Zahl von konjugierten π-Elektronen auch die erste Absorptionsbande ($\pi \rightarrow \pi^*$) eine Rotverschiebung erfährt.

Die Wellenlänge des Absorptionsbeginns und die Intensität der Absorptionsbanden nehmen im allgemeinen mit der Länge der konjugierten Kette zu. Diesen Zusammenhang zwischen "Farbtiefe" und Länge der konjugierten Kette haben HAUSSER, R.KUHN und SMAKULA (81) in einer Reihe von klassischen Arbeiten über konjugierte Polyene untersucht.

Die dargestellten Arylenvinylene sind jedoch nicht direkt mit linearen Polyenen vergleichbar.

In der Reihe der α.ω-Diphenylpolyene wird eine mit steigendem

$$C_6H_5-(-CH=CH-)_n-C_6H_5$$

n stetig geringer werdende Zunahme von λmax beobachtet (81). Auch der Extinktionskoeffizient nimmt zu.

Tabelle 10 Spektrale Daten der α.ω-Diphenylpolyene

n	λ_{max} (nm) (Benzol)	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-3}$
1	306	24
2	334	40
3	358	75
4	384	86
5	403	94
6	420	113
7	435	135

Werden in diese Kette konjugierter Doppelbindungen p-Phenylenbrücken so eingebaut, daß abwechselnd ein aromatischer Kern und eine Doppelbindung vorliegen (35), so ist die zunächst starke Zunahme von λmax bereits bei n=3

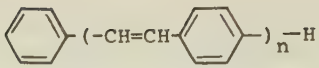


Tabelle 11 Spektrale Daten unsubstituierter Arylenvinylene

n	λ max (nm)	log ε
1	306 (Benzol)	4,38
2	355 (CH_2Cl_2)	4,75
3	384 ($CHCl_3$)	4,92
4	385 (Dioxan, 70°)	5,10
5	386 (Dioxan, 80°)	5,12
6	388 (Dioxan, 80°)	5,17
7	389 (1-Methylnaphthalin)	5,19

fast zum Stillstand gekommen, die weitere Rotverschiebung ist unwesentlich. Ähnlich verhält sich die Zunahme des Extinktionskoeffizienten.

Der im Vergleich zu den α,ω-Diphenylpolyenen erfolgte Einbau von schweren Benzolkernen in das konjugierte System erhöht dessen Trägheitsmoment und führt gleichzeitig zu einer erhöhten Anregbarkeit von Torsionsschwingungen. Durch genügend große Verdrehung aus der ebenen Lage kann die Konjugation zwischen Molekülteilen aufgehoben werden. Die Teile absorbieren unabhängig voneinander, so daß es im angeregten Zustand zu einer Überlagerung verschiedener Elektronenanregungszustände kommt, die eine Verschmierung der Schwingungsstruktur zur Folge hat (82). Das erklärt die äußerst breiten Maxima ohne jegliche Feinstruktur bei den untersuchten substituierten Arylenvinylenen.

Die bei α,ω-Diphenylpolyenen und α,ω-Diphenylpolyinen beobachtete Zunahme der Schwingungsstruktur mit Verlängerung der konjugierten Kette beruht nach KORTÜM (83) darauf, daß die Bindungsverhältnisse immer mehr verwaschen werden und die Einfachbindungen einen wachsenden Betrag an Doppelbindungs-

charakter annehmen. Das Molekül wird mehr in die "Nullage" (Ebene) gezwungen und erschwert die Anregbarkeit von Torsionsschwingungen.

So versteht man auch die rasche Farbvertiefung in der Reihe der $\alpha\,\omega$-Diphenylpolyene im Vergleich zu den Arylenvinylenen. Der starre und koplanare Bau ermöglicht die Ausbildung mesomerer Strukturen über das gesamte konjugierte System. Die Unterbrechung der Polyenkette durch eingebaute Benzolringe verhindert die Bildung derartiger "quasi"-Doppelbindungen, d.h. die π-Elektronen sind nicht so weit delokalisiert wie bei den Diphenylpolyenen.

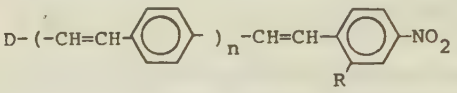
Das von R.KUHN und GRUNDMANN (84) für $\alpha.\omega$-Diphenylpolyene gefundene Farbäquivalent eines konjugierten Phenylrestes zu 1,5 konjugierten Äthylenbindungen kann deshalb bei Arylenvinylenen nicht zutreffen.

Den Werten der aufgeführten $\alpha.\omega$-Diphenylpolyene und unsubstituierten oligomeren Arylenvinylene werden im folgenden die spektroskopischen Daten der mit Donator- und Akzeptorgruppen substituierten oligomeren Arylenvinylene gegenübergestellt.

Nahezu alle Verbindungen, die am einen Ende einen 4-Nitrophenylrest enthalten, zeigen im Vergleich mit den unsubstituierten Arylenvinylenen (Tab. 1Í), was die Zunahme von λmax. und Extinktionskoeffizient betrifft, ähnliches Verhalten. Die einzige beobachtete Ausnahme machen die 4'-Dimethylaminophenylverbindungen. In dieser Reihe wird vom Zweikern (λmax. 441 nm) über den Dreikern (λmax. 432 nm) zum Vierkern (λmax. 376 nm) eine starke hypsochrome Verschiebung beobachtet. Der Extinktionskoeffizient nimmt vom Zweikern zum Dreikern zu, beim Vierkern konnte wegen dessen Schwerlöslichkeit der Wert nicht bestimmt werden.

Bei den Verbindungen, die die 2.4-Dinitrophenylgruppe auf-

Tabelle 12 Spektroskopische Daten der substituierten oligomeren Arylenvinylene (Benzol)



n	D	R	λmax	log ε
0	4-OCH_3-C_6H_4	H	368	4.09
1	"	"	401	4.65
2	"	"	(413 DMF)	4.84
0	2.4-$(OCH_3)_2C_6H_3$	"	382	4.16
1	"	"	410	4.65
2	"	"	416	4.80
0	2.4.6-$(OCH_3)_3C_6H_2$	"	390	4.19
1	"	"	417	4.65
2	"	"	419	4.76
0	4-OCH_3-C_6H_4	NO_2	403	4.31
1	"	"	430	4.50
2	"	"	431	4.61
0	2.4-$(OCH_3)_2C_6H_3$	"	418	4.31
1	"	"	439	4.49
2	"	"	438	4.61
0	2.4.6-$(OCH_3)_3C_6H_2$	"	429	4.35
1	"	"	450	4.45
2	"	"	445	4.52

Tabelle 12 (Fortsetzung)

n	D	R	λmax	log ε
0	Anthryl-(9)	H	393	3.99
1	"	"	404	4.54
2	"	"	412	4.83
0	Pyrenyl-(3)	"	395, 417	4.51
1	"	"	416	4.73
0	Anthryl-(9)	NO_2	443	3.81
1	"	"	415	4.34
2	"	"	428	4.65
0	Pyrenyl-(3)	"	452	4.34
1	"	"	442	4.56
0	4-$N(CH_3)_2$-C_6H_4	H	432(441 DMF)	4.43
1	"	"	(432 DMF)	4.63
2	"	"	(376 DMF)	ges.Lsg.
0	"	NO_2	482	4.39
1	"	"	(456 DMF)	4.51
2	"	"	(408 DMF)	4.66

weisen, ist die Abweichung vom "normalen" Gang noch stärker ausgeprägt. 4'-Methoxy- und 2'.4'-Dimethoxy-Vierkerne absorbieren an der gleichen Stelle wie die entsprechenden Dreikerne, lediglich die Intensität der Banden nimmt zu. Das Absorptionsmaximum des Trimethoxy-Vierkerns ist gegenüber dem des Dreikerns bereits um 5 nm hypsochrom verschoben.

In der Reihe der Dimethylamino-dinitro-Verbindungen beginnt die hypsochrome Verschiebung bereits beim Übergang vom Zweikern (λmax. 482 nm) zum Dreikern (λmax. 455 nm), und der Vierkern hat ein Absorptionsmaximum bei 408 nm mit einer Schulter bei etwa 440 nm.

Noch undurchsichtiger ist das Verhalten der Anthracen-dinitro-Derivate. Zunächst findet man beim Übergang vom Zweikern (λmax. 443 nm) zum Dreikern (λmax. 415 nm) eine Blauverschiebung von 28 nm, beim folgenden Sprung zum Vierkern (λmax. 428 nm) eine Rotverschiebung von 13 nm. Die Intensitäten der Banden nehmen jedoch stets zu.

Als Erklärung für dieses anomale Verhalten kommen möglicherweise vier Ursachen in Frage:

1) Eine photochemisch induzierte trans-cis-Umlagerung.
2) Eine ebenfalls photochemisch induzierte Umlagerung unter Bildung eines völlig andersartigen Moleküls.
3) Die Verschmelzung zweier dicht nebeneinanderliegender Maxima zu einem einzigen.
4) Sterische Hinderung durch Substituenten in o-Stellung zur Vinylenbrücke.

Zu 1)
Alle untersuchten Verbindungen wurden, sofern sie nicht von vorneherein bei der Synthese als all-trans-Isomere anfielen, mit Jod in absolutem Xylol oder 1-Methylnaphthalin isomerisiert. Nach dieser Behandlung waren die Dünnschichtchromatogramme einheitlich, und es lag offenbar stets die all-trans-Form vor (siehe auch Kap. 4.3. IR-Spektren).

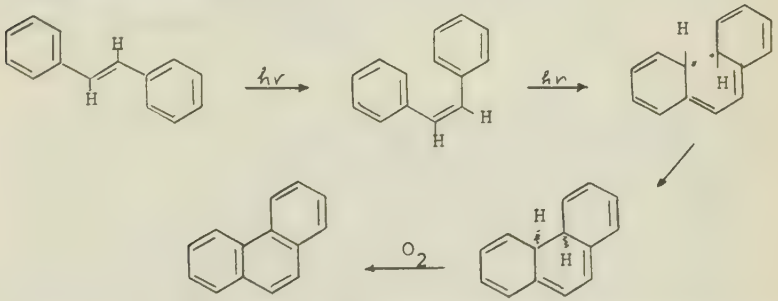
Da aber die Lage der Maxima der untersuchten Dinitroverbindungen nicht konstant war, sondern je nach Dauer der Lichteinwirkung differierte, wurden diese lichtempfindlichen Produkte schließlich unter Lichtausschluß für die Messungen vorbereitet.

Zu 2)
Die methoxylierten Dinitroverbindungen (Dreikerne und Vierkerne) haben im sichtbaren Bereich zwei Maxima von etwa

gleicher Intensität, während die entsprechenden Mononitroverbindungen nur ein Maximum im Sichtbaren aufweisen. Die Lösungen der Dinitroverbindungen sind lichtempfindlich.

Läßt man die 10^{-4}-10^{-5} molare Lösung einer derartigen Dinitroverbindung mehrere Stunden lang im Tageslicht stehen, so hat sich das anschließend aufgenommene Spektrum gegenüber dem Spektrum der im Dunkeln hergestellten und sofort vermessenen Lösung total verändert. Die längerwellige Bande ist verschwunden, und die kürzerwellige Bande ist um etwa 10 nm bathochrom verschoben und intensiver geworden (Abb. 1). Dieses Phänomen wurde an den drei methoxylierten Vierkernen LXXXIV, LXXXVI und LXXXVIII quantitativ untersucht. Eine $2 \cdot 10^{-5}$molare Lösung der Mononitroverbindung LXXXIII zeigte nach dreitägigem Stehen im Tageslicht keinerlei Veränderung des Absorptionsspektrums.

Anschließend an eine Beobachtung von BUCKLES (1955) fanden KALVODA und HUGELSHOFER (88), daß trans-Stilben beim Bestrahlen in verd. Hexanlösung in Phenanthren umgewandelt wird (58% Rohausbeute).



Nach MALLORY (89) wird die Reaktion durch Jod katalysiert. In 60-87 proz. Ausbeute wurden verschieden substituierte Phenanthrene dargestellt.

Nach SPLITTER und CALVIN (79) bringt eine Belichtung der benzolischen Lösungen o-nitrierter Stilbene, deren Kern B in p-Stellung elektronenspendende Gruppen trägt, nicht die erhoffte Umlagerung von der trans-Form in die cis-Form, sondern führt in der Hauptsache zu substituierten Isatogenen

Tabelle 13 Spektrale Daten der methoxylierten Dinitro-Vierkerne vor a) und nach etwa 8 stündigem Stehen der 10^{-4}-10^{-5} molaren Lösungen im diffusen Tageslicht b)

Verbindung	λmax. (ε max.) a)	λmax. (ε max.) b)
LXXXIV	361 (39000) 431 (40400)	371 (49500
LXXXVI	369 (37600) 438 (40500)	378 (46500)
LXXXVIII	371 (34600) 445 (32700)	381 (38600)

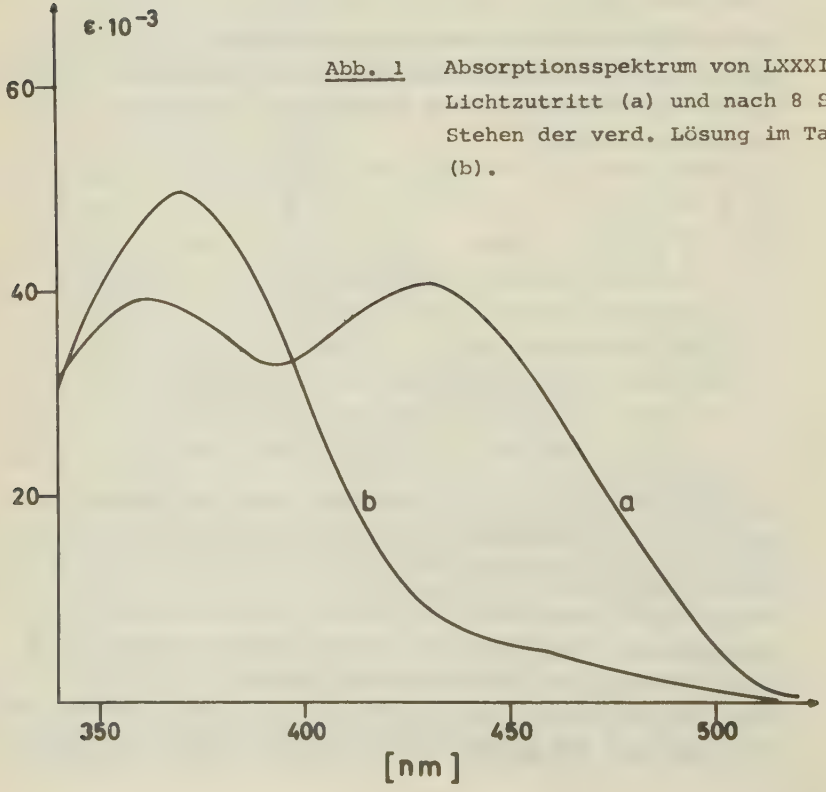
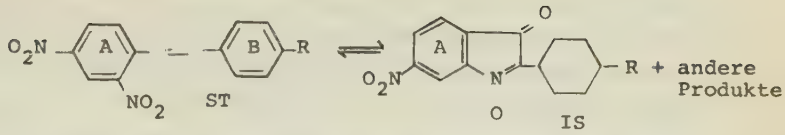


Abb. 1 Absorptionsspektrum von LXXXIV ohne Lichtzutritt (a) und nach 8 Std. Stehen der verd. Lösung im Tageslicht (b).

(IS) neben anderen Produkten:



Der Mechanismus der Umlagerung wird mit einer zunächst erfolgenden Lichtreaktion und Bildung eines Zwischenprodukts und nachfolgender Dunkelreaktion, bei der in einer Redoxreaktion über einen radikalischen Mechanismus das Isatogen gebildet wird, gedeutet.

Da das Isatogen IS gegenüber dem Stilben ST ein um etwa 60 nm kürzerwelliges λmax. aufweist, könnten eventuell so die bei den untersuchten 2.4-dinitrierten Verbindungen beobachteten hypsochromen Verschiebungen erklärt werden.

Zu 3)
Liegen zwei sich in der Lage nicht wesentlich unterscheidende Maxima vor (z.B. Δ =20 nm), so findet man tatsächlich nur ein Maximum, dessen Lage sich bei gleicher Intensität der beiden Komponenten etwa durch

1 +

wiedergeben läßt. Wäre das Intensitätsverhältnis bei den Maxima λ_1=480 und λ_2=500 nm wie 2:1, so würde man nur ein Maximum bei 485 nm mit gegenüber λ_1 etwas erhöhter Intensität finden. Erst wenn die Differenz zwischen den zwei Maxima 30 nm erreicht, gibt sich λ_2 als Schulter zu erkennen, und bei Δ=40 nm sind beide Maxima völlig getrennt und haben ihre wahre Lage eingenommen (78).

zu 4)
Als weitere mögliche Erklärung für die hypsochromen Verschiebungen kommt eine Störung der Mesomerie durch sterische Einflüsse in Frage. Nimmt man die zweite Nitrogruppe in o-Stellung zur Vinylenbrücke als störenden Faktor an, so werden sich zwei Einflüsse überschneiden:

Die zusätzliche Einführung einer chromophoren Gruppe

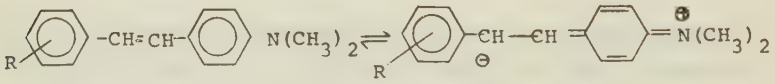
sollte einen bathochromen Effekt haben.

Sterische Hinderung durch den Substituenten in o-Stellung zur Vinylenbrücke setzt die Mesomeriemöglichkeit herab, was sich hypsochrom verschiebend auswirkt.

Bei den drei 2-, 2.4- und 2.4.6-nitrierten 4'-Dimethylaminostilbenen scheint dieser hindernde Einfluß jedoch nicht so stark ins Gewicht zu fallen: Die Absorptionsmaxima liegen bei etwa 435, 482 und 520 nm.

2.6-Dinitro-4'-dimethylaminostilben hat aber nur noch ein schwach ausgeprägtes Maximum bei etwa 430 nm (ε = 8000). Die entsprechende 2.4-Dinitroverbindung absorbiert etwa bei 480 nm (ε= 24000). Hier ist der Einfluß der sterischen Hinderung auf λmax. deutlich zu erkennen.

Die zweite Bande der von SPLITTER (79) untersuchten nitrierten Dimethylaminostilbene bei etwa 310 nm wird mit zunehmendem Nitrierungsgrad intensiver und geringfügig bathochrom verschoben. Diese Bande stammt sicher von einem Übergang, der lediglich den Dimethylaminostyrylteil des Moleküls einschließt, da sie allen drei (4-, 2.4-, 2.4.6-) Stilbenen gemeinsam ist.



BEALE und ROE (80) untersuchten einige o-substituierte Stilbene und fanden mit zunehmender Anzahl von Methylgruppen in den möglichen o-Stellungen eine hypsochrome Verschiebung gefolgt von einer Intensitätsabnahme der langwelligsten Bande im Vergleich mit dem unsubstituierten Grundchromophor.

Für eine zunehmende Störung durch Einführung von o-Substituenten spricht auch das Verhalten der Extinktionskoeffizienten in den Reihen der hier untersuchten Arylenvinylene. Bei Betrachtung der methoxylierten Arylenvinylene fällt auf, daß in der Serie der Zweikerne sowohl bei zunehmendem Methoxylierungsgrad als auch bei zunehmendem Nitrierungsgrad ε noch geringfügig zunimmt. Bei den Mononitrodreikernen bleibt ε bei

zunehmender Methoxylierung konstant, während der Wert in der Reihe der Dinitrodreikerne mit wachsender Methoxysubstitution bereits zurückgeht. In der Vierkernreihe wirkt jede zusätzliche o-Substitution gegenüber dem Grundkörper bereits intensitätsschwächend. Noch deutlicher ist der Einfluß der zweiten Nitrogruppe auf ε bei allen weiterhin in Tab. 12 angeführten Verbindungen zu erkennen: Intensitätsverringerung durch sterische o-Hinderung.

Ob nun eine oder sogar mehrere der diskutierten Ursachen zusammen für das anomale Verhalten der Absorptionsspektren der nitrosubstituierten Arylenvinylene verantwortlich sind, konnte bisher nicht geklärt werden.

4.2.2. Absorptionsspektren in Schwefelsäure

Beim Lösen des Methoxynitrodreikerns LXX in 96 proz. H_2SO_4 wurde eine tiefblaue Färbung beobachtet. Daraufhin wurde dieses Phänomen an der gesamten homologen Reihe der p-Methoxy-p'-nitroarylenvinylene untersucht.

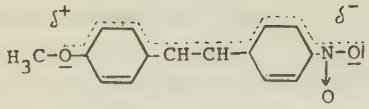
Tabelle 14 Absorptionsmaxima der p-Nitro-p'-methoxy-arylenvinylene in 96 proz. H_2SO_4 im sichtbaren und ultraroten Bereich

Verbindung	λmax. (nm)
p-Nitroanisol	421
XIX	532
LXX	680, 753
LXXXIII	885, 1003

Auf eine Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurde in diesem Falle verzichtet, da sich die Intensität einiger Absorptionsmaxima während der Messungen leicht veränderte.

Nach DÄHNE (87) liegen in den p-Nitro-p'-methoxy-arylenvinylenen Verbindungen mit Mero-Polymethin-Charakter vor,

zum Beispiel



XIX

Dabei kann man das Stickstoffatom der Nitrogruppe in XIX formal als Azasubstituent der Polymethinkette auffassen.

Durch Protonierung derartiger Verbindungen entstehen tieffarbige Kationen (siehe auch (93)).

In Abb. 2 sind die Absorptionsmaxima der Verbindungen LXX und LXXXIII im sichtbaren und ultraroten Bereich wiedergegeben:

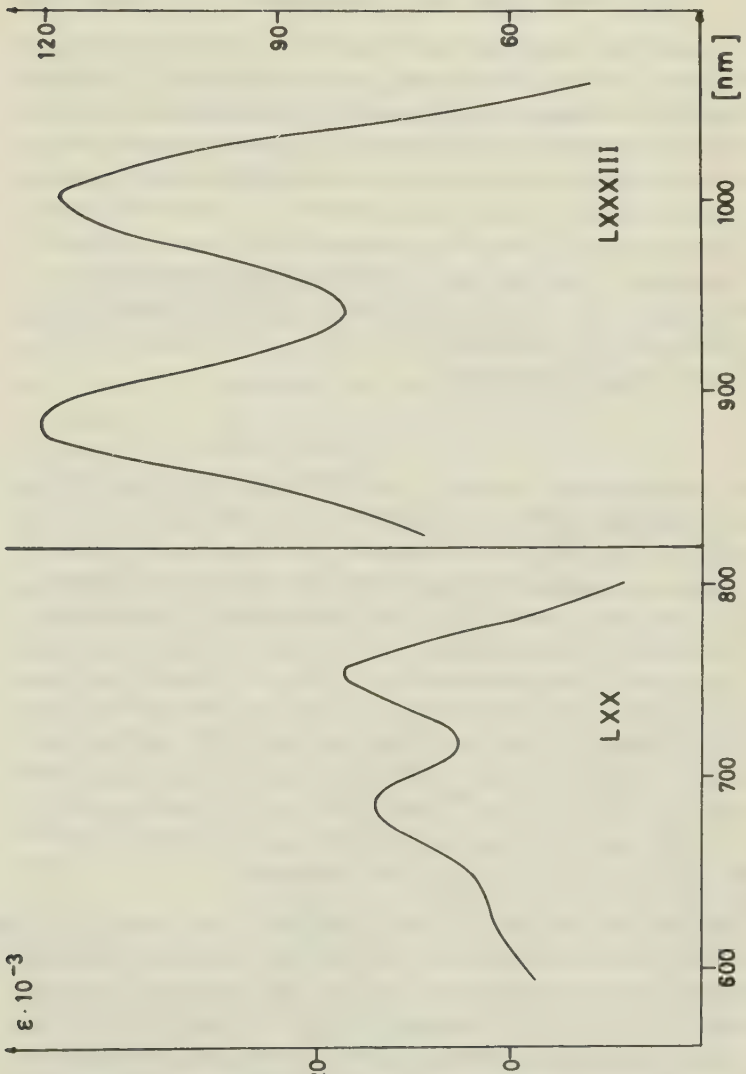


Abb.2 Absorptionsspektren der Verbindungen LXX und LXXXIII in konz. H_2SO_4

4.3 Die IR-Spektren

4.3.1 IR-Spektren der nitrosubstituierten Arylenvinylene.

4.3.1.1 Die Schwingungen der Nitrogruppe

Die Nitrogruppe gibt Anlaß zu zwei sehr starken Absorptionen in den Bereichen 1500-1560 cm^{-1} und 1300-1360 cm^{-1}. Innerhalb dieser Bereiche ist kein auffälliger Zusammenhang zwischen Grad und Typ der Substitution und den beobachteten Frequenzen festzustellen (74). Die untersuchten Verbindungen absorbieren stets in sehr engen Grenzen bei 1515-1530 und bei 1340-1350 cm^{-1}. Die Bande bei der niedrigen Frequenz überlagert bei den Spektren der Dimethylamino(DMA)-Nitro-Verbindungen die C-N-Valenzschwingung der DMA-Gruppe, die üblicherweise bei 1360 cm^{-1} auftritt, und ist daher sehr stark und breit ausgebildet.

4.3.1.2 Die Schwingungen der Vinylengruppe

Eine Olefinbindung in trans-Form gibt Anlaß zu einer mittleren bis starken Bande im Bereich von 965-980 cm^{-1}. KILPATRICK und PITZER (72) zeigten, daß sie zu den nicht in der Ebene der Doppelbindung liegenden Wasserstoffatomen gehört (out of plane). Bei allen untersuchten Verbindungen mit nur einer Doppelbindung zwischen den aromatischen Systemen (Stilbene, Distyrylbenzole, Distyrylstilbene) ist diese CH-Waggingschwingung auch zwischen 965 und 975 cm^{-1} zu finden. Beim Übergang von einem Äthylen über ein Butadien zum Hexatrien wird die Bande jedoch parallel zur wachsenden Konjugation bis 1005 cm^{-1} hin verschoben. Andere Einflüsse machen sich auf die Lage dieser zur Identifizierung so wichtigen Bande nicht wesentlich bemerkbar.

Die C=C-Valenzschwingung, deren Absorption bei unkonjugierten Systemen normalerweise bei 1678-1668 cm^{-1} liegt, von schwacher bis mittlerer Intensität ist und bei konjugierten Systemen bis gegen 1600 cm^{-1} verschoben ist (67), erscheint bei den untersuchten"Zweikern"-Verbindungen meist bei 1630-1620 cm^{-1}, ist im allgemeinen schwach, nur als Schulter zu erkennen oder bei einigen symmetrischen Verbindungen völlig IR-inaktiv.

Die Diene und Triene weisen im Bereich von 1650-1600 cm^{-1} zwei Banden auf, von denen die bei etwa 1610 cm^{-1} immer die intensivere ist. Auch die "Dreikern"- und "Vierkern"-Verbindungen (zwei und drei Doppelbindungen) haben zum Teil zwei Banden im genannten Bereich.

Die bei 3050-3000 cm^{-1} liegende mittelstarke CH-Valenzschwingung kann mit zur Identifizierung herangezogen werden, jedoch muß diese Zuordnung wegen der im gleichen Bereich auftretenden CH-Valenzschwingung der aromatisch gebundenen Wasserstoffatome mit Vorsicht vorgenommen werden.

4.3.1.3. Die Gerüstschwingungen.

Durch die C-C-Schwingungen aromatischer Ringsysteme entstehen Absorptionen in den drei Bereichen 1600, 1500 und 700 cm^{-1}. Bei der überwiegenden Zahl der untersuchten Verbindungen ist die Hauptbande um 1590 cm^{-1} von einer schwächeren bei etwa 1570- 1560 cm^{-1} begleitet, was auf Konjugationseinflüsse zurückgeführt wird (73).

Die zweite Bande, deren Lage von COLTHUP (73) bei 1475-1525 cm^{-1} angegeben wird, ist fast immer von der starken NO_2-Valenzschwingung (ν_{as}) überlagert. Die 700 cm^{-1}-Bande ist bei p-substituierten Aromaten nur noch schwach bis mittelstark ausgebildet und bei symmetrisch gebauten Verbindungen IR-inaktiv (73).

Ein wichtiger Beitrag zur Erkennung des Substitutionsmusters aromatischer Verbindungen sind die Bandenlagen der Waggingschwingungen aromatisch gebundener Wasserstoffatome. So führen zwei benachbarte Ringwasserstoffe üblicherweise zu einer starken Bande zwischen 860 und 800 cm^{-1}. Bereits wesentlich schwieriger ist das sichere Erkennen eines isolierten aromatischen Ringwasserstoffs, da auch mit geringer werdender Zahl von H-Atomen die Intensität der Bande abnimmt. Der übliche Absorptionsbereich ist 900-860 cm^{-1} (71). Im Normalfall wird die Lage der CH-Waggingschwingungen fast ganz von der Stellung der Substituenten am Ring bestimmt und ist nahezu unabhängig von ihrer Art. Das gilt jedoch für stark elektronenabstoßende oder -anziehende Gruppen nicht

mehr streng, da sich deren Wirkung auf die Elektronenkonfiguration des Rings in einer merklichen Frequenzverschiebung der Schwingungen äußert (71). Bei Monosubstitution ist der Effekt zu klein, um merkliche Verschiebungen auszulösen, aber bei den in dieser Arbeit untersuchten 4-Nitro-, 2.4-Dinitro- und 2.4.6-Trinitro-substituierten Arylenvinylenen sind die im Bereich von 900-800 cm^{-1} auftretenden Banden - oft kommt zusätzlich starke Aufspaltung einzelner Banden erschwerend hinzu - nicht mehr exakt zuzuordnen. BELLAMY (71) untersuchte zahlreiche Nitroverbindungen und erhielt dabei folgendes Bild:

1. Substitution durch Nitrogruppen verschiebt die Banden nach höherer Frequenz.
2. Das Ausmaß der Verschiebung geht dem Grad der Substitution parallel.
3. Bei sehr weit fortgeschrittener Substitution erreichen die Banden schließlich eine Lage, die auch durch weitere Substitution nicht mehr verschoben wird. Die CH-Waggingschwingung eines einsamen H-Atoms liegt z.B. bei Verbindungen mit drei oder vier Nitrogruppen nahe 920 cm^{-1}.

Aromatische Nitroverbindungen geben weiterhin eine verschieden intensive Bande zwischen 720 und 760 cm^{-1}. Diese Bande (oft zwei) findet sich in vergleichbar substituierten Aromaten gewöhnlich nicht (71) und ist oft in Verbindung mit hohem NO_2-Anteil schwach ausgeprägt, so daß diese Zuordnung meist von geringem Wert ist.

Alle diese Beobachtungen von BELLAMY konnten bei den untersuchten Nitroarylenvinylenen bestätigt werden.

4.3.1.4. Die Schwingungen der Äthergruppe.

Die C-O-Valenzschwingung der Äther liegt nach BARNES et al. (72) als starke Bande stets zwischen 1230 und 1270 cm^{-1}. COLTHUP (73) weist außerdem auf eine mittelstarke Bande bei 1000-1060 cm^{-1} hin.

Alle untersuchten Verbindungen zeigen auch eine wenig variable

Bande mit gelegentlicher Aufspaltung bei 1040-1030 cm^{-1}. Die bei der höheren Frequenz liegende stärkere asymmetrische Valenzschwingung tritt bei den Monomethoxyverbindungen um 1250 cm^{-1} auf, während eine Erhöhung der Zahl der Methoxygruppen auf zwei und drei im gleichen Ring offenbar eine Verschiebung der Bande nach höherer Frequenz sowie eine Aufspaltung zur Folge hat.

So erscheint diese Schwingung bei 4-Methoxy-4'-formylstilben in Form eines Dubletts bei 1275 und 1260 cm^{-1}. 2.4-Dimethoxy--4'-formylstilben zeigt in diesem Bereich neben einer starken und scharfen Bande bei 1300 cm^{-1} ein Dublett mit Spitzen bei 1285 und 1270 cm^{-1}. Die entsprechende Trimethoxyverbindung hat eine dreifach aufgespaltene Bande, deren Spitzen bei 1330, 1320 und 1310 cm^{-1} liegen.

Betrachtet man in der Reihe der Methoxy-Nitro-Arylenvinylene homologe Verbindungen mit ein, zwei und drei Methoxygruppen, so erhält man Befunde in der gleichen Richtung.

Die an Sauerstoff gebundene Methylgruppe gibt Anlaß zu verschiedenartigen Schwingungen. Asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung liegen in den Bereichen 2990-2950 und 2895-2865 cm^{-1} (75). Bei etwa 2830 cm^{-1} liegt zusätzlich eine Oberschwingung der Deformationsschwingung aus der 1470-1440 cm^{-1}-Region.

Die untersuchten Äther haben eine mittelstarke Bande um 2845 cm^{-1}, was möglicherweise auf eine Kopplung der symmetrischen Valenzschwingung mit der erwähnten Oberschwingung zurückzuführen ist. Asymmetrische und symmetrische Deformationsschwingung liegen als Dublett zusammen immer bei 1470-1460 cm^{-1}, und ihre Intensität wächst mit der Anzahl der Methoxygruppen.

4.3.2. IR-Spektren der Stilbenaldehyde.

Zur Identifizierung von aromatischen Aldehyden wird als hervorstechende Bande die C=O-Valenzschwingung herangezogen, deren Lage von COLTHUP (76) bei 1710-1685 cm^{-1} angegeben wird. Zusätzliches Erkennungsmerkmal ist eine Bande um

2740 cm^{-1}, die von der Aldehyd-CH-Gruppe verursacht wird.

Alle untersuchten Stilbenaldehyde haben die angegebenen Banden in den erwarteten Bereichen, die C=O-Valenzschwingung ist mit ihren Werten zwischen 1695 und 1690 cm^{-1} erstaunlich unabhängig von der Art der Substitution am benachbarten Ring. Ein wichtiges Indiz zur Beurteilung der Konfiguration ist wiederum die starke trans-CH-Waggingschwingung um 970 cm^{-1}.

4.3.3. IR-Spektren der Phosphoniumsalze.

Die Spektren der dargestellten Triphenylphosphoniumhalogenide zeigen neben den üblichen Gerüstschwingungen der Aromaten und den durch die Substituenten verursachten noch zusätzlich einige charakteristische Banden.

Bei etwa 1440 cm^{-1} findet man die starke und scharfe Bande der CH_2-Deformationsschwingung der an Phosphor gebundenen CH_2-Gruppe, die offenbar noch durch die P-Phenyl-Bande überlagert wird, was zu starker Intensität führt (77).

Die CH-Waggingschwingung der drei Phenylgruppen verursacht drei starke Banden bei etwa 750, 720 und 690 cm^{-1}.

Bei 1000 cm^{-1} ist regelmäßig eine mittelstarke, aber äußerst scharfe Bande anzutreffen, die durch Gerüstschwingungen der Phenylreste verursacht wird (77).

Tabelle 15 Wichtigste IR-Frequenzen der ungesättigten Aldehyde

Verbindung	Gerüstschwingungen CC-Ring und Ring-CHO	γ_{CH}	Vinylenbrücke γ_{CH}	Vinylenbrücke $\nu_{C=C}$	Aldehydgruppe $\nu_{(C=O)}$	Aldehydgruppe $\nu CH(CHO)_{as}$ $\nu CH(CHO)_{s}$ $\delta(CHO)$	Äthergruppe C-O-C ν_{as} ν_{s}	Äthergruppe $\nu_{(RO)CH_3}$	Äthergruppe $\delta_{(RO)CH_3}$	Sonstige
XXXVII	1600(s),1565(m) 1518(s),1180, 1308(s),1170(s) 1110(m),760(w) 730(w).	832(s), 800(m).	972(s)	1630(w)	1695(s)	2810(w) 2750(w) 1398(m)	1258(s) 1030(s)	2965(w) 2940(w) 2840(m)	1460(m)	
XC	1600(s),1580, 1512,1502(s), 1300(s),1195(m) 1110(m),732(m)	871(m), 830, 818(s), 800(m)	970(s)	1630, 1618(m)	1691(s)	2810(w) 2755(m) 1400(w)	1220(s) 1047, 1034(s)	2975(w) 2960(w) 2850(m)	1470(m) 1460(sh)	
XCI	1590(s),1563, 1330,1322(s), 1310,1190(m), 1180(m),1170(s), 1162,1125(s), 1065(m),745(w), 715(w),680(m).	872(m), 840(m), 812(s), 790(m).	981(s)	1620(sh)	1690(s)	2805(w) 2745(m) 1398(w)	1223, 1212(s) 1038(s)	2980(w) 2950(m) 2850(m)	1470(s) 1460(sh)	
XVIII	1595(s),1560(m) 1522(s),1190(s) 1165(s),1110(m) 725(m).	820(s), 800(m),	962(s)	1610(sh)	1695(s)	2910(m)? 2740(m) 1390(w)		2815(m) ($N-CH_3$)	1445(w) ($N-CH_3$)	1360(s) (C-N)

Tabelle 15 (Fortsetzung)

Verbindung	Gerüstschwingungen CC-Ring und Ring-CHO	γ_{CH}	Vinylenbrücke γ_{CH}	$\gamma_{C=C}$	Aldehydgruppe $\gamma_{(C=O)}$	$\gamma_{CH(CHO)}$ $\gamma_{CH(CHO)}$ $\delta_{(CHO)}$	$_{as}^{s}$C-O-C	Äthergruppe $\gamma_{(RO)CH_3}$	$\delta_{(RO)CH_3}$
XLIII	1605(s),1573(s) 1310(s),1215(s) 1170(s),1110(m) 732(m),650(m).	860(m), 845, 830(s), 795(s).	970(s) 960.	—	1696(s)	2855(s) 2760(m) 1398(m)	-	-	-
XCII	1602(s),1570(m) 1520(w),1310(m) 1220(s),1170(s) 1110(w),745, 740(s),718(m).	895(s), 852(m), 820(m), 808(m), 788(s).	963(m)	1625(m)	1697(s)	2820(m) 2735(m) 1390(m)	-	-	-

Tabelle 16 Wichtigste IR-Frequenzen der nitrosubstituierten Arylenvinylene

Verbindung	Gerüstschwingungen		Vinylenbrücke		Nitro-gruppe	Äthergruppe				Sonstige
	-Ring	γ_{CH}	γ_{CH}	$\gamma_{(C=C)}$	γ_{as} γ_{s}	$\gamma_{as\,(C-O)}$	$\gamma_{s\,(C-O)}$	$\gamma_{(RO)CH_3}$	$\delta_{(RO)CH_3}$	
XXVI	1590(s),1420(m) 1220(m),1208(m) 1160(s),1118(s) 750(m),720(m).	870(w), 835, 827(m).	972(m)	1610(sh)	1520(s) 1330(s)	1265(s)	1037(m)	2940(m) 2840(m)	1470(sh) 1452(m)	
XXVII	1595(s),1418(m) 1225(m),1200(s) 1158(m),1120(s)	865(w), 820(m)	970(m)	1625(sh)	1520(m) 1350(m)	1265(m)	1040(m)	2940(m) 2840(m)	1450(m) 1470(m)	2230(m) (C≡N)
LXX	1600(sh), 1591(s),1558(w) 1575(m),1428(m) 1310(m),1180(s) 1115(s),753(m), 692(m).	870(m), 848(s), 810(m).	972(s)	1630(m)	1520(s) 1350(s)	1260(s)	1035(s)	2970(m) 2940(m) 2850(m)	1460(m)	
LXXII	1590(s),1560(w) 1425(m),1315(m) 1212(s),1178(m) 1112(s),758(m) 695(m).	870(m), 850(s), 838, 832(m)	978(s)	1630(w) 1610(m)	1518(s) 1340(s)	1292(s)	1035(s)	2955(m) 2850(m)	1468(m) 1457(sh)	

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Verbindung	Gerüstschwingungen CC-Ring	γ_{CH}	Vinylenbrücke γ_{CH}	$\gamma_{(C=C)}$	Nitrogruppe γ_{as} γ_{s}		Äthergruppe γ_{as}	γ_{s}	$\gamma_{(RO)CH_3}$	$\delta_{(RO)CH_3}$	Sonstige
LXXIV	1590(s),1558(w) 1423(m),1313(s) 1210(s),1173(s) 1110(s),756(m), 738(w),720(w),692(m).	870(m) 848(s), 835,830(m) 820(sh)	976(s)	1628(w) 1608(m)	1517(s) 1338(s)		1290(s)	1035(s)	2950(m) 2845(m)	1465(m) 1457(sh)	
LXIX	1588(s),1490(w) 1422(w),1190(m) 1180(s),1170(m) 1150(m),1070(m) 748(m),732(m).	868(w) 840, 824(s)	963(s)	1625(sh) 1611(m)	1525(s) 1350(s)		-	-	2815(w) ($N-CH_3$)	1450(m) ($N-CH_3$)	
LXVIII	1587(s),1490(w) 1420(m),1218(m) 1180(s),1165(s) 1110(s),746(s) 684(m).	860(m), 815(s) 840 (s)	970(sh) 960(s)	1625(sh) 1608(s)	1525(s) 1340(s)		-	-	2810(m) ($N-CH_3$)	1442(m) (NCH_3)	1360(s) (C-N)
LXXI	1595(s),1568(w) 1425(m),1310(m) 1180(s),1150(m) 1115(m),1070(m) 748(m), 728(m).	840(s), 868(w), 832, 810(w)	969(s)	1626(w) 1610(m)	1520(s) 1350(s)		1258(s)	1035(m)	2970(w) 2845(w)	1468(m)	

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Verbindung	Gerüstschwingungen CC-Ring	γ_{CH}	Vinylenbrücke γ_{CH}	$\gamma_{(C=C)}$	Nitrogruppe γ_{as} γ_{s}	Äthergruppe $\gamma_{as(C-O)}$	$\gamma_{s(C-O)}$	$\gamma_{(RO)CH_3}$	$\delta_{(RO)CH_3}$	Sonstige
LXXIII	1592(s),1560(w) 1440(m),1420(m) 1210(s),1180(m) 1165(m),1070(m) 1150(m),1120(m) 1110(w),748(m), 727(m).	870(w), 832(sh), 822(m)	970(s)	1625(sh) 1610(m)	1520(s) 1350(s)	1295(s) 1288(sh) 1280(sh)	1040(s)	2970(w) 2845(m)	1470(m)	
LXXVII	1591(s),1560(w) 1444(m),1422(m) 1185(m),1162(m) 1115(s),752,742, 737(m),724(m),690(m).	800(m) 788(m) 850(m)	964(m)	1635, 1625(m)	1512(s) 1340(s)					
LXXXI	1588(s),1485(m) 1427(m),1228(m) 1190(s),1172(s) 1113(s),758(m) 693(m).	868(m) 850(s) 830(s) 800(w)	975, 966(s)	1610(s)	1520(s) 1340(s)	-	-	2820(w) ($N-CH_3$)	1448(m) ($N-CH_3$)	1365(s) (C-N)

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Verbindung	Gerüstschwingungen CC-Ring	γ_{CH}	Vinylenbrücke γ_{CH}	$\gamma_{(C=C)}$	Nitrogruppe γ_{as} γ_{s}	Äthergruppe γ_{as}	γ_{s}	$\gamma_{(RO)CH_3}$	$\delta_{(RO)CH_3}$
LXXXII	1588(s),1487(w) 1425(m),1225(m) 1178,1170(m), 1150(m),1070(m) 748(m),740(m), 722(w).	840(s), 830(s), 803(m)	966(s)	1608(s)	1525(s) 1350(s)	-	-	2815(w) ($N-CH_3$)	1450(w) ($N-CH_3$)
LXXXIII	1589(s),1575(w) 1428(m),1310(m) 1178(s),1115(s) 756(m),740(m), 692(m).	850-840(s) 800(m)	973(s)	1608, 1600(s)	1518(s) 1345(s)	1260(s)	1033(s)	2940(m) 2850(m)	1465(m) 1460(sh)
LXXXIV	1590(s),1425(m) 1310(m),1180(s) 1152(m),1115(m) 748(m),722(m).	840(s) 803(m)	970(s)	1625(m) 1608(s)	1520(s) 1350(s)	1255(s)	1035(s)	2940(m) 2845(m)	1467(m)
LXXXV	1590(s),1425(m) 1295(m),1165(m) 1110(m),755(m) 690(m).	865(m) 850(s) 830(s)	970(s)	1610, 1600(m)	1520(s) 1340(s)	1210(s)	1035(m)	2940(m) 2840(m)	1470-1460(m)

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Verbindung	Gerüstschwingungen CC-Ring	γ_{CH}	Vinylenbrücke γ_{CH}	$\gamma_{(C=C)}$	Nitrogruppe γ_{as} γ_{s}	Äthergruppe γ_{as}	γ_{s}	$\gamma_{(RO)CH_3}$	$\delta_{(RO)CH_3}$
LXXXVI	1590(s),1500(w) 1425(m),1295(m) 1165(m),1120(m) 750(m),725(m).	840(s) 800(w)	970(s)	1610(m)	1530(s) 1350(s)	1212(s)	1048- 1038(m)	2950(m) 2845(m)	1470- 1460(m)
LXXXVII	1590(s),1160(s) 1110(s),755(m) 695(m).	868(m) 850(s) 825(s),795(w).	972(s)	1610(sh) 1600(m)	1520(s) 1345(s)	1225- 1210(s)?	1042(m)	2950(m) 2845(m)	1470- 1455(m)
LXXXVIII	1590(s),1195(m) 1180(m),1160(s) 1120(s),745(m) 725(m)	880(s) 840(s) 822(m) 795(w)	968(s)	1608(m)	1527(s) 1350(s)	1220- 1210(s)?	1040(m)	2950(m) 2850(m)	1472- 1458(m)
XCIII	1588(s),1570(w) 1495(m),1180(m) 1110(m),753(m) 740(s),690(m).	890(m) 850(s) 785(m)	970(s)	1622(m)	1518(s) 1340(s)	-	-	-	-
XCIV	1590(s),1492(m) 1180(m),1150(m) 745(s).	925(m) 890(m) 842,838(s), 815(m) 790(m)	962(s)	1624(m)	1520(s) 1345(s)	-	-	-	-

Tabelle 17 Wichtigste IR-Frequenzen der Phosphoniumsalze

Verbindung	Gerüstschwingungen CC-Ring	γ_{CH}	Vinylenbrücke γ_{CH}	Vinylenbrücke $\nu_{(C=C)}$	P-CH_2- ν_{CH_2}	P-CH_2- δ_{CH_2}	Sonstige
L	1602(s),1588(m),1500(s) 1490(m),1165(m),1117(s) 996(m),720(s),692(s)	862(s),832(m), 750-740(s)	-	-	2867(s) 2772(s)	1439(s)	2225(s): $\nu_{C\equiv N}$
LIV	1610(m),1590(m),1490(m) 1115(s),1000(m),728(s) 698(s)	845(s),755(s)	-	-	2880(s) 2790(m)	1440(s)	C-O-C:1090(s) 1030(m)
LVI	1592(s),1490(m),1190(m) 1170(m),1115(s),1000(ms) 722(s),695(s)	870-860(s),830(m) 760-748(s)	960(m)	1630(m)	2890(m) 2845(m)? 2780(m)	1440(s)	ν_{NO_2}:1510(s) 1340(s)
LVII	1600(s),1490(m),1270(m) 1195(m),1155(m),1120(s) 1002(m),727(s),693(s)	900(m),862,852, 840(s),760- 746(s)	985- 975(m)	1630(m)	2870(m) 2795(w) 2930(w)?	1440(s)	ν_{NO_2}:1530-1520(s), 1350,1340(s)
LVIII	1602(s),1590,1580(m) 1515(s),1488(m),1300(m) 1180(s),1115(s),1000(m) 725(s),700(s)	843(s), 758-752(s)	972(m)	1635(w)	2920(m) 2780(m)	1443- 1438(s)	C-O-C:1250(s), 1030(m); $\nu_{(RO)CH_3}$:2960(w), 2855(s); $\delta_{(RO)CH_3}$:1470(m)

4.4. Die Massenspektren

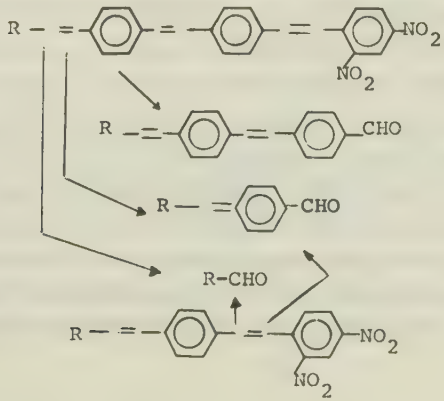
Um die neu dargestellten Arylenvinylene genauer charakterisieren zu können, wurden neben Elementaranalysen und IR-Spektren von 17 ausgewählten Verbindungen auch die Massenspektren aufgenommen. Hierbei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

1) Die Vierkerne sind gegenüber den Versuchsbedingungen empfindlicher als die Dreikerne. Die Molpeaks einiger Vierkerne können nur noch bei verminderter Elektronenenergie (10-16 eV) gefunden werden oder erscheinen sogar überhaupt nicht mehr.

2) Die Dinitroverbindungen wiederum sind empfindlicher als die entsprechenden Mononitroverbindungen, was an der verstärkt auftretenden CO_2-Entwicklung (m/e 44) zu erkennen ist.

3) Alle dinitrierten Verbindungen -besonders die Dreikerne und Vierkerne - zeigen regelmäßig wiederkehrende peaks von hoher Intensität, die nicht von den üblicherweise auftretenden Bruchstücken herrühren können. Als Beispiele für diese Beobachtung dienten die Verbindungen LXIX, LXXI, LXXV, LXXX, LXXXVI, LXXXVIII und XCIV (Tab. 6 und 7).

Die untersuchten Vierkernverbindungen LXXXVI, LXXXVIII und XCIV geben - neben anderen - sehr intensive peaks, die den im folgenden Schema gezeigten Aldehyden auf Grund ihrer Massen zugeordnet werden könnten. Für einige dieser Bruchstücke wurden präzise Massenbestimmungen durchgeführt, die zur Stützung der Aldehydbildungshypothese beitrugen.



Die Erscheinungsform einiger Fragmente in den Massenspektren der Dreikern- und Vierkern-Verbindungen, vor allem die der mutmaßlichen Zweikern-Aldehyde, wurde mit den Molpeaks in den Massenspektren der "echten" Zweikern-Aldehyde (Tab. 3) verglichen. Das Ergebnis des Vergleichs war völlige Übereinstimmung im Intensitätsverhältnis der peaks M-1:M:M+1, wobei M-1 durch Abspaltung des Wasserstoffatoms aus der CHO-Gruppe (92) und M+1 durch das Isotop ^{13}C bedingt sind.

Hier die Beispiele im einzelnen:

Der Vierkern LXXXVI (Tab. 7) zeigt ausgeprägte peaks bei m/e 370, 268 und 166. Für das Bruchstück mit m/e 370 ergab eine präzise Massenbestimmung gute Übereinstimmung mit der Summenformel $C_{25}H_{22}O_3$, die den Aldehyd 1-(4-Formyl-styryl)--4-(2.4-dimethoxy-styryl)-benzol charakterisieren würde. Das Intensitätsverhältnis (M-1:M:M+1) von m/e 268 ist identisch mit dem des Molpeaks im Spektrum des Aldehyds XC (Tab. 3).

Der Vierkern LXXXVIII (Tab.7) hat starke peaks bei m/e 400, 298 und 196. Das Intensitätsmuster von m/e 298 ist wieder identisch mit dem des Molpeaks im Spektrum des Aldehyds XCI (Tab. 3).

Die gleiche Beobachtung wurde auch am Vierkern XCIV (Tab.7) mit dessen Fragmentpeak m/e 308 gemacht. Eine zusätzlich durchgeführte präzise Massenbestimmung führte zur weiteren Stützung der Annahme, daß es sich bei diesem Bruchstück um den Aldehyd XCII (Tab.3) handeln könnte.

Alle untersuchten Dreikerne geben, die gleiche Substitution wie bei den Vierkernen vorausgesetzt, entsprechende Aldehyde, wie aus der obigen Abbildung ersichtlich.

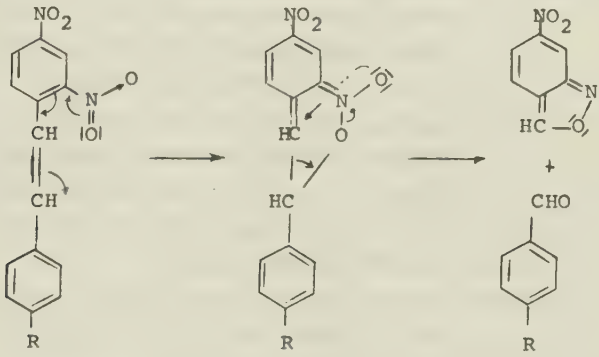
Wie ist diese Aldehydbildung nun zu erklären?

Aromatische Nitroverbindungen können in verschiedener Weise aufgespalten werden. So spaltet Nitrobenzol z.B. NO_2 ab, und als größtes Bruchstück hinterbleibt das Phenylkation. Die "normale" Reaktion scheint jedoch zunächst in einer Umlagerung in den Salpetrigsäureester mit nachfolgender Abspaltung von NO zu bestehen. Das hinterbleibende Bruchstück spaltet dann wie Phenole CO ab und hinterläßt ein relativ stabiles Cyclo-

pentadienylkation (66). Als dritte Möglichkeit kommt auch noch eine Abspaltung von O aus der Nitrogruppe in Betracht, was bei einigen der untersuchten Dinitroverbindungen das Auftreten der peaks M-16 und M-32 neben M-30 (Abspaltung von NO) erklären würde.

Für den bei der Verbindung LXXI auftretenden peak m/e 370 (M-32) wurde ebenfalls eine exakte Massenbestimmung durchgeführt. Der gefundene Wert (370,1349) stimmt mit dem für die Abspaltung von 2 O aus der Dinitroverbindung zur Dinitrosoverbindung errechneten Wert ($C_{23}H_{18}N_2O_3$:370,1317) recht gut überein.

Mit Hilfe einer McLAFFERTY-Umlagerung nach dem folgenden Schema läßt sich die Bildung eines Aldehyds mit n-1 Kernen aus einer n Kerne enthaltenden Ausgangsverbindung gut deuten (91) :



CIV

Der peak m/e 164, der in allen Spektren der untersuchten Dinitroverbindungen vorhanden ist, könnte dem durch McLAFFERTY-Umlagerung entstandenen Isoxazolderivat CIV zugeschrieben werden. Als Deutung für die Existenz der zusätzlich vorhandenen (n-2)— und (n-3)—Kern-Aldehyde (aus einem Vierkern entstanden) kann allerdings diese Reaktion nicht in Anspruch genommen werden.

Als weitere Möglichkeit der Aldehydbildung muß eine thermische Zersetzung bei der Probeneinführung diskutiert werden, wobei vorhandener oder durch Abspaltung aus den Nitrogruppen

entstandener Sauerstoff die C=C-Doppelbindungen oxidativ aufgespalten haben könnte.

Für diese zuletzt angeführte Hypothese spricht das Spektrum der Verbindung LXXXV. Als einzige der untersuchten Mononitroverbindungen scheint auch sie bei der hohen Probenverdampfungstemperatur (230°C) Aldehyde zu bilden. Es werden offenbar sowohl Dimethoxyaldehyde (m/e 370, 268) als auch Nitroaldehyde (m/e 355, 253, 151) gebildet.

Tabelle 18 Massenspektren einiger ausgewählter Arylenvinylene

Verbindung	Molgew. (ber.)	m/e
LXII	370.4	370(100),353(6),340(5),338(7),336(20), 323(5),307(10),306(10),290(8),278(15), 277(30),276(60),274(12),265(10),263(10), 252(5),250(7),206(8),205(20),202(10), 191(8), 189(6),178(20),138(20).
XXVIII	340.3	340(100),323(18),281(12),280(12),265(10), 264(10), 195(55),191(16),190(10),181(40), 179(80),178(33),177(20),168(18),167(17), 165(17),164(17),163(10),151(18),150(22), 149(10),121(18).
XXIX	295.3	295(100),265(3),250(3),190(3),179(4), 178(3),177(3),166(3),164(3),151(3), 147.5(4),140(3),116(4).
LXXII	387.4	387(100),357(8),265(3),252(3),193.5(M^{2+},20).
LXX	357.4	357(100),327(5),265(5),252(5).
LXXI	402.4	402(100),370(5),265(5),238(25),165(5).
LXXV	462.4	462(100),432(7),430(8),298(33),252(4), 201(5),196(8),195(5),179(9),178(5), 165(7),164(9),152(6),151(5).
LXXVII	427.4	427(100),426(6),397(7),380(8),379(7), 213.5(M^{2+},5),203(7),202(14).

Tabelle 18 (Fortsetzung)

Verbindung	Molgew. (ber.)	m/e
LXXX	496.4	496(10),332(90),331(20),303(20),302(20), 246(20),230(100),229(50),202(55),201(75), 200(40),165(10),164(25),151(20),150(15).
LXIX	415.4	415(100),385(10),383(10),251(90),250(20), 237(80),178(20),165(25),164(25),149(50), 148(60),135(25),134(40),133(10),132(20).
XLV	294.3	294(100),293(25),248(3),247(3),204(4), 203(6),202(5),172(12),165(3),123.5(8).
LXXXI	472.5	472(100),444(7),442(8),236(M^{2+},5), 178(4),106(8),105(7),91(10).
LXXXVI	534.5	534(10 eV:schwach),400(8),370(70),268(100), 176(15),166(45),165(50),164(20),152(15), 150(10),149(20),148(15).
LXXXVIII	564.5	400(85),298(100),196(25),195(20),179(25), 178(30),176(10),165(15),164(25),163(15), 152(12),151(10),149(10).
XCIV	574.5	574(10 eV:schwach),410(80),409(10), 308(100),307(18),279(23),278(18),277(15), 276(20),252(10),206(10),205(M^{2+},12),203(33), 202(45),178(18),176(20),165(8),164(17).
LXV	394.4	394(100),364(5),362(10),348(4),347(4), 332(3),330(2),303(8),302(20),301(25), 300(45),298(7),289(12),287(8),263(3), 261(3),230(30),229(30),227(6),226(7), 215(15),202(15),201(12),186(5),150(15).
LXXXV	489.5	489(100),459(10),370(35),355(55),268(20), 253(12),252(8),239(10),237(12),229(12), 227(15),178(8),165(10),151(8),128(10).

5. Zusammenfassung

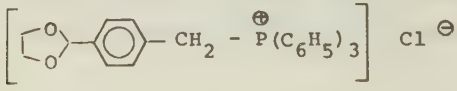
Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Untersuchung von oligomeren Arylenvinylenen mit unterschiedlichen Substituenten - einerseits Elektronendonatoren, andererseits Elektronenakzeptoren - an den Enden der konjugierten Systeme. Die Halbleitereigenschaften derartiger polarer Verbindungen sollten geprüft werden. In diesem Zusammenhang wurden die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen orientierend untersucht.

Durch Aldolkondensation und WITTIG-Reaktion (überwiegend) wurden homologe Reihen substituierter Arylenvinylene dargestellt, die sich von Stilben,1.4-Bis-(styryl)-benzol und 4.4'-Bis-(styryl)-stilben als Grundkörper ableiten lassen.

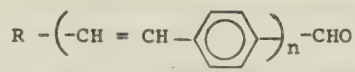
Diese homologen Reihen wurden so aufgebaut, daß sich an einem Ende des konjugierten Systems ein Benzolring mit einer Nitrogruppe in 4-Stellung bzw. mit zwei Nitrogruppen in 2.4-Stellung als Elektronenakzeptorsystem und am anderen Ende ein Benzolring mit einer Dimethylaminogruppe in 4-Stellung bzw. mit einer Methoxygruppe in 4-Stellung, zwei Methoxygruppen in 2.4-Stellung oder drei Methoxygruppen in 2.4.6-Stellung bzw. ein Anthryl-(9)- oder ein Pyrenyl-(3)-rest als Elektronendonatorsystem befanden.

Zusätzlich wurden in der Stilbenreihe durch Aldolkondensation einige 2.4.6-Trinitroverbindungen und durch WITTIG-Reaktion einige Nitrile und Ester dargestellt, die zu den entsprechenden Carbonsäuren verseift werden konnten (Tab.1).

In dem Triphenylphosphoniumsalz LIV

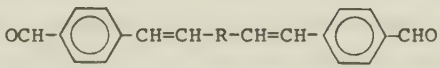


wurde erstmals eine Verbindung gewonnen, mit deren Hilfe es möglich wird, durch schrittweise WITTIG-Reaktion Aldehyde der allgemeinen Form



darzustellen. Auf diesem Wege wurden mehrere neue Stilbenaldehyde synthetisiert (Tab.3). Diese Klasse von Aldehyden war bisher nur umständlich oder gar nicht zugänglich.

Durch Umsetzung eines Dialdehyds OCH-R-CHO mit 2 Mol LIV steht im Prinzip ein Weg zu Dialdehyden der allgemeinen Form



offen.

Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, IR- und Massenspektren gesichert.

An nahezu allen Nitroverbindungen (zwei Pyrenderivate wurden wegen zu großer Streuung der Messwerte nicht mit in die Tab. 8 aufgenommen) und einigen anders sowie unsubstituierten Arylenvinylenen wurde die Gleichstromleitfähigkeit zwischen 120-170°C (je nach Schmelzpunkt der Verbindung) und 25°C bei einem konstanten Druck von 1500 $kp \cdot cm^{-2}$ gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Die Leitfähigkeiten der untersuchten Substanzen sind temperaturabhängig, und der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Temperatur läßt sich durch die Gleichung

$$\sigma = \sigma_o \cdot e^{-\frac{E_A}{2kT}}$$

wiedergeben. Zur Auswertung wurden die Logarithmen der Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Aus den graphischen Darstellungen ließen sich mit Hilfe dieser Gleichung die Werte für E_A und σ_o berechnen.

Die Werte für $\sigma_{298°K}$ liegen bei den untersuchten Verbindungen

zwischen 10^{-20} und 10^{-10} $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Elektronenakzeptorgruppen (NO_2, CN) am einen Ende des konjugierten Systems wirken sich in Verbindung mit Donatorgruppen am anderen Ende des Systems nach den Ergebnissen dieser Messungen äußerst ungünstig auf die Leitfähigkeit aus. Donatorgruppen an einem Ende des Systems, wie $N(CH_3)_2$, erhöhen die Leitfähigkeit der Arylenvinylene gegenüber den unsubstituierten Grundkörpern zum Teil erheblich. Ebenso scheint die Einführung von Anthracen- und Pyrengruppen an ein Ende des konjugierten Systems in der gleichen Richtung zu wirken.

Eine Zunahme der Leitfähigkeit beim Übergang von der Stilbenreihe über die Distyrylbenzolreihe in die Klasse der Distyrylstilbene konnte bei den nitrosubstituierten homologen Reihen nicht beobachtet werden. Das Maximum der Leitfähigkeit liegt innerhalb gleichartig substituierter Systeme meist bei den Distyrylbenzolen.

Zunehmender Methoxylierungsgrad an einem Ende führt bei gleicher Systemlänge fast stets zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit.

Die Verlängerung der konjugierten Kohlenstoffkette zwischen zwei Benzolringen hat, wie das angeführte Beispiel 4-Dimethylaminostilben, 1-Phenyl-4-(4-dimethylaminophenyl)-butadien und 1-Phenyl-6-(4-dimethylaminophenyl)-hexatrien zeigt, ebenfalls einen Anstieg der Leitfähigkeit zur Folge.

Ein auffallendes Charakteristikum π-konjugierter Systeme ist das spektrale Verhalten im sichtbaren Bereich. Die zu erwartende Rotverschiebung bei Verlängerung der konjugierten Systeme um jeweils eine Styryleinheit konnte jedoch nur an den homologen Reihen mit einer Nitrogruppe in 4-Stellung beobachtet werden. Eine Ausnahme allerdings bildet die 4'-Dimethylaminoreihe. Hier wurde beim Übergang vom Stilben zum Distyrylbenzol und zum Distyrylstilben jeweils eine hypsochrome Verschiebung von 9 bzw. 56 nm gefunden.

Die Einführung einer zweiten Nitrogruppe in o-Stellung zur Vinylenbrücke verändert das Bild in unerwarteter Weise:

In der Reihe der 4'- und 2'.4'-Methoxyverbindungen bringt die Verlängerung der Systeme vom Dreikern zum Vierkern keine bathochrome Verschiebung mehr mit sich, in der Trimethoxyreihe findet man eine hypsochrome Verschiebung von 5nm. Die Dimethylaminoverbindungen verhalten sich ähnlich wie ihre Mononitrohomologen.

Als Ursache für dieses abnorme Verhalten werden vier Möglichkeiten diskutiert:

1) Photochemisch induzierte trans-cis-Umlagerung.

2) Photochemisch induzierte Umlagerung unter Bildung eines völlig andersartigen Moleküls.

3) Verschmelzung zweier dicht nebeneinanderliegender Maxima zu einem einzigen.

4) Sterische Hinderung durch o-Substitution.

Für die erste oder zweite Möglichkeit spricht ein an den verdünnten Lösungen der drei methoxylierten Dinitro-Vierkerne genauer untersuchtes Phänomen (Tab. 13 und Abb.1): Bleiben die verdünnten Lösungen einige Zeit im Tageslicht stehen, verschwindet die längerwellige der beiden zunächst vorhandenen Banden, und die kürzerwellige wird intensiver und etwas bathochrom verschoben. Eine trans-cis-Umlagerung wird jedoch als unwahrscheinlich angesehen, da Lösungen entsprechender Mononitroverbindungen auch nach dreitägigem Stehen im Tageslicht keinerlei Veränderungen zeigten.

Ein gewisser Einfluß durch o-Hinderung ist auch nicht zu vernachlässigen, da jede Einführung zusätzlicher o-Substituenten sich in einer Intensitätsschwächung der ersten Absorptionsbande zu erkennen gibt.

Welche der diskutierten Ursachen für die beobachteten hypsochromen Verschiebungen bei Verlängerung der konjugierten Systeme an einigen homologen Reihen verantwortlich sind, konnte bisher nicht geklärt werden.

Lösungen der Mononitromonomethoxyarylenvinylene in 96 proz. H_2SO_4 haben Absorptionsmaxima bis in den Bereich von 1000 nm. Als Ursache dieser Farbigkeit kann eine Bildung von Kationen durch Protonierung angesehen werden.

Die Massenspektren der Arylenvinylene mit einer o-ständigen Nitrogruppe unterscheiden sich grundlegend von den Spektren anderer in dieser Art dargestellten und untersuchten Verbindungen.

Es entstehen entweder durch thermische Zersetzung und Oxydation der Vinylendoppelbindung bei der Probeneinführung oder durch eine auf S. 71 diskutierte neuartige McLAFFERTY-Umlagerung oder auf beiden Wegen Serien von Aldehyden. Daß es sich bei den fraglichen Fragmenten um Aldehyde handelt, konnte erstens durch Vergleich der Erscheinungsform (M+1:M:M-1) solcher Zweikernaldehyde und zweitens durch präzise Massenbestimmungen an einigen der Fragmente nachgewiesen werden.

6. Experimenteller Teil

6.1. Triphenylphosphoniumhalogenide

Allgemeine Darstellungsvorschrift:
0.1 Mol Halogenmethylverbindung und 0,11 Mol Triphenylphosphin werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß in etwa 300 ml absolutem Benzol oder Xylol 5-8 Stunden bei gelindem Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Benzol und dann mit Äther gewaschen und schließlich bei 80°C im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen Salze sind für weitere Synthesen rein genug.

Triphenyl-4-cyanbenzyl-phosphoniumbromid (L)

93%, Schmp. 319-321°, ab 300° Dunkelfärbung.
$C_{26}H_{21}BrNP$ (458.4) Ber. C 68.13 H 4.62 N 3.05 Br 17.43
Gef. C 68.06 H 4.67 N 2.95 Br 17.11

Triphenyl-4-carbomethoxybenzyl-phosphoniumbromid (LI)

94%, Schmp. 243-244°, farblose Kristalle aus A./Äther.
$C_{27}H_{24}BrO_2P$ (491.4) Ber. Br 16.28
Gef. Br 16.09

Triphenyl-4-methylbenzyl-phosphoniumbromid (LII)

93%, Schmp. 274-275°, Lit.-Schmp. 276° (85)
farblose Kriställchen.

Triphenyl-4-methoxybenzyl-phosphoniumbromid (LIII)

82%, Schmp. 217°, Lit.-Schmp. 217° (85)
farblose Kriställchen aus W./Isopropanol.

Triphenyl-4-(1.3-dioxolanyl-(2))-benzyl-phosphoniumchlorid (LIV)

83%, (16 Stdn. in Xylol), Schmp. 260°, farbl.Krist.aus A./Äther.
$C_{28}H_{26}ClO_2P$ (461) Ber. Cl 7.70
Gef. Cl 8.00

Triphenyl-4-(4-methylstyryl)-benzyl-phosphoniumbromid (LV)

88%, Schmp. 286°, Lit.-Schmp. 286-287° (35)
Farblose Kristalle aus A./Äther.

Triphenyl-4-(4-nitrostyryl)-benzyl-phosphoniumbromid (LVI)

92%, Schmp. 300° (Zers.), gelbe Nädelchen aus A.
$C_{33}H_{27}BrNO_2P$ (580.4) Ber. Br 13.79
Gef. Br 13.85

Triphenyl-4-(2.4-dinitrostyryl)-benzyl-phosphoniumbromid (LVII)

88%, Schmp. 271-275°, derbe gelbe Kristalle aus Methanol.
$C_{33}H_{26}BrN_2O_4P$ (625.4) Ber. Br 12.79 N 4.48
Gef. Br 12.43 N 4.44

Triphenyl-4-(4-methoxystyryl)-benzyl-phosphoniumbromid (LVIII)

83%, Schmp. 272-274°, farblose Nädelchen aus A./Äther.
$C_{34}H_{30}BrOP$ (565.5) Ber. C 72.21 H 5.35 Br 14.13
Gef. C 72.04 H 5.38 Br 14.01

Triphenyl-4-[4-(2.4-dimethoxystyryl)-styryl]-benzyl-phosphoniumbromid (LIX)

74%, Schmp. 261-263°, gelbes Pulver aus DMF/Äther.
$C_{43}H_{38}BrO_2P$ (697.7) Ber. Br 11.47
Gef. Br 11.17

6.2. Stilbene

4.4'-Dimethoxy-stilben (XLI)

9.2 g Triphenyl-4-methoxybenzyl-phosphoniumbromid (20 mMol) und 3.0 g Anisaldehyd (22 mMol) werden in Methanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 50 ml o.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Nach Stehen über Nacht erhält man 2.5 g (52%) farblose Blättchen vom Schmp. 214-215° (A./DMF). Lit.-Schmp. 212-213° (37).

2.4.6-Trimethoxy-4'-nitro-stilben (XXV)

2.0 g 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd und 1.85 g p-Nitrophenylessigsäure werden mit 10 Tropfen Piperidin auf 140° erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Std. unter Rückfluß zur Reaktion

gebracht. Nach dem Abkühlen wird der rotgelbe Kristallbrei aus Alkohol umkristallisiert. Lange gelbe Nadeln. Schmp. 147-148°. 65% Ausbeute.

$C_{17}H_{17}NO_5$ (315.3) Ber. C 64.76 H 5.42 N 4.44
Gef. C 64.85 H 5.65 N 4.43

2.4.6-Trimethoxy-2'.4'-dinitro-stilben (XXVI)

2.0 g 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd und 2.3 g 2.4-Dinitro-phenylessigsäure und 10 Tropfen Piperidin werden mit 8 ml Pyridin etwa 30 Minuten auf 130° erhitzt, bis kein CO_2 mehr entwickelt wird. Aus der roten Lösung scheiden sich beim Abkühlen rubinrote Kristalle ab, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Ausbeute: 3 g (83%). Schmp. 204-205° (Eisessig).

$C_{17}H_{16}N_2O_7$ (360.3) Ber. C 56.67 H 4.47 N 7.77
Gef. C 56.19 H 4.40 N 7.92

2.4.6-Trimethoxy-2'-nitro-4'-cyan-stilben (XXVIII)

2.0 g 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd und 1.65 g 2-Nitro-4-cyantoluol werden in 10 Tropfen Piperidin und 6 ml Pyridin 30 Min. auf 130° erhitzt. Dabei beginnen sich bereits rote Kristalle abzuscheiden. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. 2.7 g (78%). Schmp. 204° (Eisessig und Xylol).

$C_{18}H_{16}N_2O_5$ (340.3) Ber. C 63.53 H 4.73 N 8.23
Gef. C 63.76 H 4.92 N 8.40

2.4.6-Trimethoxy-4'-cyan-stilben (XXIX)

10 g 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd und 23 g Triphenyl-4-cyanbenzyl-phosphoniumbromid werden in etwa 200 ml Methanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 125 ml 0.4 m $LiOCH_3$-Lösung versetzt. Nach Stehen über Nacht wird von den gelben Kristallen abgesaugt (6 g) und die Mutterlauge mit Wasser auf 70% verdünnt. Das dabei anfallende Öl wird abgetrennt, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird in trockenem Xylol gelöst und unter Zusatz einiger Kristalle Jod 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Xylols hinterbleiben nach Umkristallisieren aus Alkohol nochmals 4 g hellgelbe Nadeln.

Ausbeute: 10 g (68%) Schmp. 159-160° (Alkohol)

$C_{18}H_{17}NO_3$ (295.3)	Ber. C 73.21	H 5.80	N 4.74
	Gef. C 73.39	H 5.99	N 4.80

2.4-Dimethoxy-4'-cyan-stilben (XXX)

18 g 2.4-Dimethoxybenzaldehyd und 46 g Triphenyl-4-cyanbenzyl-phosphoniumbromid werden in Methanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 250 ml 0.4 m $LiOCH_3$-Lösung versetzt. Man läßt über Nacht stehen, vervollständigt die Fällung durch Zugabe von 200 ml Wasser und saugt ab. Der ölige Kristallbrei wird aus Alkohol umkristallisiert. Hierbei fallen 4.9 g gelbliche Nadeln an. Die Mutterlauge wird wieder mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl wie bei vorstehender Verbindung aufgearbeitet. Hierbei werden nochmals 3.5 g erhalten.
Ausbeute: 8.4 g (32%), Schmp. 124-125° (Alkohol).

$C_{17}H_{15}NO_2$ (265.3)	Ber. C 76.96	H 5.70	N 5.28
	Gef. C 77.21	H 5.84	N 5.35

4-Dimethylamino-4'-cyan-stilben (XV)

46 g Triphenyl-4-cyanbenzyl-phosphoniumbromid und 16 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd werden in Methanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 250 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Nach Stehen über Nacht wird eisgekühlt abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol gewaschen. Aus Alkohol/DMF 17 g (70%) gelbe Blättchen. Schmp. 218°, sublimiert.

$C_{17}H_{16}N_2$ (248.3)	Ber. C 82.23	H 6.50	N 11.27
	Gef. C 82.03	H 6.63	N 11.45

4-Dimethylamino-4'-carbomethoxy-stilben (XVI)

67.5 g Triphenyl-4-carbomethoxybenzyl-phosphoniumbromid (137 mMol) und 21 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd (141 mMol) werden in 100 ml Methanol gelöst und bei 30° mit 343 ml 0.4 m $LiOCH_3$-Lösung versetzt. Nach 4-std. Stehenlassen wird die Fällung mit etwas Wasser vervollständigt, gekühlt und abgesaugt. Aus Dioxan erhält man 28 g gelbe, stark fluoreszierende Blättchen (73%) vom Schmp. 225-226°. Sublimiert ab 200°.

$C_{18}H_{19}NO_2$ (281.3)	Ber. C 76.84	H 6.80	N 4.97
	Gef. C 76.84	H 6.75	N 4.93

2.4-Dimethoxy-4'-carbomethoxy-stilben (XXXI)

39.2 g Triphenyl-4-carbomethoxybenzyl-phosphoniumbromid (80 mMol) und 13.5 g 2.4-Dimethoxybenzaldehyd werden in 100 ml Methanol gelöst und mit 200 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wird kalt abgesaugt (3.1 g). Die Mutterlauge wird mit Wasser auf 70% verdünnt, das anfallende ölige Produkt abgetrennt, in Benzol aufgenommen, die Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet und das Benzol im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in abs. Xylol gelöst und mit einigen Kriställchen Jod 5 Stdn. unter Rückfluß isomerisiert. Nach Abziehen des Xylols und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol erhält man insgesamt 10 g (42%) schwach grünstichige Nädelchen vom Schmp. 98-100°.

$C_{18}H_{18}O_4$ (298.3) Ber. C 72.48 H 6.08
Gef. C 72.65 H 6.14

2.4.6-Trimethoxy-4'-carboxy-stilben (XXXII)

3 g 2.4.6-Trimethoxy-4'-cyan-stilben und 1 g KOH werden in 30 ml Äthylenglykol 6 Stdn. unter gelindem Rückfluß bis zur Beendigung der NH_3-Entwicklung erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt und mit 20 proz. H_2SO_4 angesäuert. Der gelbe Nd. wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Aus wss. Äthanol 2.0 g gelbe Nädelchen (63%) vom Schmp. 205-208°.

$C_{18}H_{18}O_5$ (314.4) Ber. C 68.77 H 5.77
Gef. C 68.74 H 5.88

4-Dimethylamino-4'-carboxy-stilben (XVII)

a) durch Esterverseifung

8.2 g 4-Dimethylamino-4'-carbomethoxy-stilben und 4 g KOH werden in 50 ml Äthylenglykol erhitzt, wobei das gebildete Methanol über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert wird. Nach 8 Stdn. wird mit Wasser verdünnt und mit verd. H_2SO_4 auf pH 6 gebracht. Nach dem Absaugen wird neutral gewaschen und aus DMF umkristallisiert. Kleine gelbe Kriställchen.
6.7 g (87%), Schmp. 275-277°.

b) durch Nitrilverseifung

12.4 g 4-Dimethylamino-4'-cyan-stilben und 3 g KOH werden in 60 ml Äthylenglykol unter gelindem Rückfluß bis zur Beendigung der NH_3-Entwicklung erhitzt. Nach Abkühlen wird wie vorstehend aufgearbeitet.
9.65 g (72%), Schmp. 275-276°.
Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

$C_{17}H_{17}NO_2$ (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24
Gef. C 76.26 H 6.54 N 5.27

4-Methoxy-4'-methyl-stilben (XXXIII)

44.7 g Triphenyl-4-methylbenzyl-phosphoniumbromid und 15 g Anisaldehyd werden bei Raumtemperatur in Methanol gelöst und unter Umschütteln mit 250 ml 0.4 m $LiOCH_3$-Lösung versetzt. Nach Stehen über Nacht wird mit Wasser auf 70% verdünnt, nach Kühlen abgesaugt und mit 70 proz. Methanol gewaschen. Aus Alkohol farblose verfilzte Nädelchen. Ausbeute: 42%, Schmp. 168-170°.

$C_{16}H_{16}O$ (224.3) Ber. C 85.67 H 7.19
Gef. C 85.41 H 6.95

2.4-Dimethoxy-4'-methyl-stilben (XXXIV)

44.7 g Triphenyl-4-methylbenzyl-phosphoniumbromid und 18 g 2.4-Dimethoxybenzaldehyd werden, wie vorstehend beschrieben, zur Reaktion gebracht. Aus wss. Methanol erhält man 14 g (55%) verfilzte Nädelchen. Schmp. 65-67°.

$C_{17}H_{18}O_2$ (254.3) Ber. C 80.29 H 7.13
Gef. C 80.68 H 7.02

2.4.6-Trimethoxy-4'-methyl-stilben (XXXV)

22.4 g Triphenyl-4-methylbenzyl-phosphoniumbromid, 11.5 g 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd und 125 ml 0.4 m $LiOCH_3$-Lösung werden, wie vorstehend beschrieben, zur Reaktion gebracht. Aus wässrigem Alkohol schwach gelbgrüne Nädelchen. 7.5 g (53%). Schmp. 98-99°.

$C_{18}H_{20}O_3$ (284.3) Ber. C 76.03 H 7.09
Gef. C 76.09 H 6.83

4-Methoxy-4'-brommethyl-stilben (XXXVI)

11.2 g 4-Methoxy-4'-methylstilben und 9.2 g N-Bromsuccinimid werden in 200 ml absolutem CCl_4 mit 200 mg Dibenzoylperoxid 3 Stunden bei gelindem Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom Succinimid abfiltriert und stark eingeengt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und zweimal aus Benzol/PAe. umkristallisiert. Ausbeute: 10.3 g (68%), Schmp. 143-145°.

$C_{16}H_{15}BrO$ (303.3)	Ber. C 63.33	H 4.98	Br 26.38
	Gef. C 63.48	H 5.04	Br 26.10

4-Methoxy-4'-formyl-stilben (XXXVII)

a) nach KRÖHNKE

Pyridiniumsalz des 4-Methoxy-4'-brommethyl-stilbens.
10.1 g vorstehender Brommethylverbindung werden in warmem Aceton gelöst und mit einem geringen Überschuß Pyridin in der Wärme versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Blättchen ab, die aus Alkohol umkristallisiert werden.
16.8 g (88%). Schmp. 233-236°.

$C_{21}H_{20}BrNO$ (382.3)	Ber. 65.98	H 5.27	N 3.66	Br 20.90
	Gef. C 66.30	H 5.20	N 3.96	Br 20.34

Nitron
10.8 g des Pyridiniumsalzes und 4.7 g p-Nitrosodimethylanilin werden unter Erwärmen in 600 ml Alkohol gelöst, nach Abkühlen werden 58 ml 1 n NaOH zugegeben und noch 10 Minuten auf 70° erwärmt. Nach 3-stündigem Stehen wird der ockerfarbene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Gelbbraune Nadeln.
7.3 g (70%). Schmp. 220-224° (Zers.).

$C_{24}H_{24}N_2O_2$ (372.4)	Ber. C 77.44	H 6.50	N 7.52
	Gef. C 77.35	H 6.27	N 7.61

Aldehyd
7.3 g vorstehenden Nitrons werden in 50 ml Wasser suspendiert und mit 110 ml 5 n H_2SO_4 versetzt. Nach Überschichten mit 250 ml Äther wird solange geschüttelt, bis die Schichten klar sind. Der Äther wird dabei zwei bis drei Mal erneuert. Die vereinigten Ätherextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und

anschließend zur Trockne eingeengt. Aus Alkohol erhält man 3.3 g (72%) farblose Kristalle. Schmp. 144-145°.

$C_{16}H_{14}O_2$ (238.3) Ber. C 80.64 H 5.92
Gef. C 80.72 H 5.69

b) durch WITTIG-Reaktion

46 g des Phosphoniumsalzes LIII werden mit 15 g Terephthalaldehyd in 200 ml CH_3OH gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 0.7 g Li in 370 ml CH_3OH versetzt. Bald beginnt ein farbloses Produkt auszufallen. Nach zweistündigem Stehen wird mit 200 ml Wasser verdünnt, abgesaugt und mit 60 proz. Alkohol gewaschen. Zweimal aus Alkohol. Schmp. 143-145°. Ausbeute 12.2 g (51%).
Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.
2.4-Dinitrophenylhydrazon.
Braunrote Nädelchen, Schmp. 270-272° (DMF).

$C_{22}H_{18}N_4O_5$ (418.4) Ber. C 63.14 H 4.34 N 13.39
Gef. C 63.86 H 4.46 N 13.42

2.4-Dinitro-4'-brommethyl-stilben (XXXVIII)

14.2 g 2.4-Dinitro-4'-methyl-stilben und 9.2 g N-Bromsuccinimid werden in 700 ml abs. CCl_4 unter wiederholter Zugabe von insgesamt 250 mg Dibenzoylperoxid 8 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß erhitzt. Danach wird sofort heiß filtriert. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus Alkohol/Benzol umkristallisiert.
11 g gelbe Nadeln (61%), Schmp. 175-178° (1. Alkohol/Benzol; 2. Chloroform).

$C_{15}H_{11}BrN_2O_4$ (363.15) Ber. C 49.61 H 3.05 N 7.71 Br 22.01
Gef. C 49.63 H 3.01 N 7.91 Br 20.98

2.4-Dinitro-4'-brommethyl-stilben (XXXVIII)

14.2 g 2.4-Dinitro-4'-methyl-stilben und 9.2 g N-Bromsuccinimid werden in 700 ml abs. CCl_4 unter wiederholter Zugabe von insgesamt 250 mg Dibenzoylperoxid 8 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß erhitzt. Danach wird sofort heiß filtriert. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen

und aus Alkohol/Benzol umkristallisiert. 11 g gelbe Nadeln (61%), Schmp. 175-178° (1. Alkohol/Benzol; 2. Chloroform).

$C_{15}H_{11}BrN_2O_4$ (363.15) Ber. C 49.61 H 3.05 N 7.71 Br 22.01
Gef. C 49.63 H 3.01 N 7.91 Br 20.98

4-Dimethylamino-4'-formyl-stilben (XVIII)

0.1 Mol Triphenyl-4-[1.3-dioxolanyl-(2)]-benzyl-phosphoniumchlorid (LIV) und 0.11 Mol p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in Methanol gelöst und bei Raumtemperatur unter N_2 mit 250 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wird der Ansatz mit Wasser auf 70% verdünnt und das orangegelbe Produkt abgesaugt. Zur Verseifung wird das rohe Acetal in 90 proz. Essigsäure 1-2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nun wird weiter mit Wasser verdünnt und der Aldehyd nach Absaugen und Trocknen aus Dioxan umkristallisiert.
55% orange Kriställchen vom Schmp. 216-218°.

$C_{17}H_{17}NO$ (251.3) Ber. C 81.24 H 6.82 N 5.57
Gef. C 81.14 H 6.99 N 5.61

Nach der gleichen Vorschrift wie für XVIII wurden auch die ungesättigten Aldehyde XXXVII, XC, XCI, XCII, XLIII sowie XLIV durch Umsetzen des Phosphoniumsalzes LIV mit den entsprechenden Aldehyden dargestellt.

4-Methoxy-4'-formyl-stilben (XXXVII)

Die Verbindung zeigt keine Schmelzpunktsdepression mit authentischer, nach KRÖHNKE gewonnener Substanz.
Ausbeute 65%, Schmp. 146-148°.

2.4-Dimethoxy-4'-formyl-stilben (XC)

Aus Äthanol 50% gelbe Kriställchen vom Schmp. 101-102°.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01
Gef. C 75.78 H 6.33

2.4.6-Trimethoxy-4'-formyl-stilben (XCI)

Aus Äthanol 52% gelbe Nadeln vom Schmp. 132-134°.

$C_{18}H_{18}O_4$ (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08
Gef. C 72.47 H 6.16

1-[Anthryl-(9)]-2-(4-formylphenyl)-äthylen (XCII)

Aus Benzol 62% derbe gelbe Kristalle vom Schmp. 156-158°.

$C_{23}H_{16}O$ (308.4) Ber. C 89.60 H 5.23
Gef. C 89.33 H 5.21

4.4'-Diformyl-stilben (XLIII)

43% gelbe Nädelchen, Schmp. 168-170°, Lit.-Schmp. (25) 169-170°.

1-[Anthryl-(9)]-2-(4-methylphenyl)-äthylen

5.9 g Anthracen-(9)-aldehyd und 13 g Triphenyl-4-methylbenzyl-phosphoniumbromid (LII) werden in Methanol gelöst und bei 40° unter N_2 mit 70 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wird die gelbe Verbindung abgesaugt, getrocknet und in der üblichen Weise mit etwas Jod in abs. Xylol isomerisiert. Nach Abziehen des Xylols und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol erhält man 68% gelbe Nadeln vom Schmp. 161-163°.

$C_{23}H_{18}$ (318.4) Ber. C 93.84 H 6.16
Gef. C 93.63 H 6.16

2.4.6-Trimethoxy-2'.4'.6'-trinitro-stilben (XXVII)

2.3 g Trinitrotoluol (TNT) und 1.9 g 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd werden mit einigen Tropfen Piperidin in einem Rundkolben, der mit einem Kühler versehen ist, langsam auf 90° erwärmt und 30 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird der erstarrte Rückstand zunächst aus Benzol und danach aus Äthanol umkristallisiert.
800 mg rotviolette Nädelchen (20%), Schmp. 175-177°.

$C_{17}H_{15}N_3O_9$ (405.3) Ber. C 50.37 H 3.73 N 10.36
Gef. C 50.16 H 3.75 N 10.21

2.4-Dimethoxy-2'.4'.6'-trinitro-stilben (XXIV)

Analog vorstehender Verbindung mit 2.4-Dimethoxybenzaldehyd. Durch Auskochen des Reaktionsrückstandes mit Benzol 35% dunkelrote Kristalle vom Schmp. 188-190°.

$C_{16}H_{13}N_3O_8$ (375.3) Ber. C 51.20 H 3.49 N 11.20
Gef. C 51.07 H 3.58 N 11.06

3-(2.4.6-Trinitrostyryl)-pyren (LXVII)

Analog vorstehender Verbindung aus äquimolaren Mengen TNT und Pyren-(3)-aldehyd und Auskochen des Rückstandes mit Xylol. Aus DMF/Äthanol 40% violettrote Kristalle, die bei 272-275° schmelzen.

$C_{24}H_{13}N_3O_6$ (439.3) Ber. C 65.60 H 2.98 N 9.56
Gef. C 65.66 H 3.11 N 9.33

2.4-Dimethoxy-4'-carboxy-stilben (XL)

2.8 g 2.4-Dimethoxy-4'-cyan-stilben (XXX) und 1 g KOH werden in 30 ml Äthylenglykol unter gelindem Rückfluß bis zur Beendigung der NH_3-Entwicklung erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt und mit 20 proz. H_2SO_4 angesäuert. Der gelbliche Nd. wird abgesaugt und neutral gewaschen. Die Rohausbeute ist quantitativ. Aus Äthanol karamellfarbige Kriställchen vom Schmp. 217-218°, Sublimation ab 200°.

$C_{17}H_{16}O_4$ (284.3) Ber. C 71.81 H 5.67
Gef. C 72.04 H 5.84

IR: $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1}; δ_{OH} 1430 cm^{-1}; ν_{C-O} 1295 cm^{-1}; $\delta_{CH(Olefin)}$ 960 cm^{-1}; $\nu_{C-O-C(as)}$ 1210 cm^{-1}; $\nu_{C-O-C(s)}$ 1045 cm^{-1}; δ_{OCH_3} 1462 cm^{-1}.

6.3. Butadiene und Hexatriene

1-(4-Dimethylamino-phenyl)-4-(4-nitro-phenyl)-butadien-(1.3) (XLV)

2.73 g p-Nitrobenzyl-phosphonsäurediäthylester (0.01 Mol) werden in 20 ml DMF gelöst und unter Rühren und Kühlung mit 20 ml einer 0.5 m $NaOCH_3$-Lösung versetzt. In die dunkelrote Lösung gibt man bei etwa 35°C unter Rühren eine Lösung von 1.75 g p-Dimethylamino-zimtaldehyd (0.01 Mol), rührt noch 30 Min. ohne Kühlung weiter und gießt den Ansatz auf Eis. Der braunrote Niederschlag wird gut mit Methanol gewaschen und aus DMF umkristallisiert. 65% braunrote Blättchen , Schmp. 264-265°.

Nach WITTIG wurden 34% erhalten (38), der Mischschmelzpunkt

zeigt keine Depression.

$C_{18}H_{18}N_2O_2$ (294.3) Ber. C 73.46 H 6.10 N 9.52
Gef. C 73.34 H 6.04 N 9.28

1-(4-Dimethylaminophenyl)-4-(2.4-dinitrophenyl)-butadien-(1.3) (LX)

a) 1.75 g p-Dimethylaminozimtaldehyd (0.01 Mol) und 1.85 g 2.4-Dinitrotoluol (0.01 Mol) werden in 10 ml Benzol gelöst und mit 5 Tropfen Piperidin versetzt. Nach dreitägigem Stehen des Ansatzes an einem dunklen Ort saugt man das dunkle Produkt ab und kristallisiert aus Alkohol um. Fast schwarze Nadeln, die sich in den üblichen Lösungsmitteln mit dunkelroter Farbe lösen. 1.7 g (50%), Schmp. 210-211°.

b) 1.75 g p-Dimethylaminozimtaldehyd (0.01 Mol) und 2.25 g 2.4-Dinitrophenylessigsäure (0.01 Mol) werden gut gemischt und mit 10 Tropfen Piperidin versetzt. Durch langsame Steigerung der Badtemperatur bringt man die heftige Reaktion in Gang. Nach 10 Min. ist die Reaktion beendet. Aus dem schwarzen Ansatz erhält man durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol 680 mg dunkelrote bis schwarze Nadeln vom Schmp. 208-210°. (20%).

Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

$C_{18}H_{17}N_3O_4$ (339.3) Ber. C 63.71 H 5.05 N 12.38
Gef. C 63.48 H 4.99 N 12.44

1-(4-Methoxyphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-butadien-(1.3) (XLVII)

9 g p-Nitrozimtaldehyd und 23 g Triphenyl-4-methoxybenzyl-phosphoniumbromid werden in 200 ml Methanol gelöst und unter N_2 mit 125 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Der Ansatz bleibt über Nacht stehen, wird dann mit Wasser auf 75% verdünnt und filtriert. Der braune Nd. wird aus A./DMF umkristallisiert und ergibt 9.4 g orange Nadeln vom Schmp. 174°, das sind 68% der theoretischen Ausbeute.

$C_{17}H_{15}NO_3$ (281.3) Ber. C 72.59 H 5.37 N 4.98
Gef. C 72.21 H 5.42 N 4.99

1-(4-Dimethylaminophenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexatrien-(1.3.5) (XLVI)

2 g 1-(p-Dimethylaminophenyl)-pentadien-(1.3)-al-(5) (0.01 Mol) und 4.8 g Triphenyl-4-nitrobenzyl-phosphoniumbromid (0.01 Mol) werden in Methanol unter Zusatz von etwas DMF gelöst und unter N_2 mit 25 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wird vom rotbraunen Nd. abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum sublimiert. 910 mg rotbraunes Pulver (28%), Schmp. 279-281°.

$C_{20}H_{20}N_2O_2$ (320.4)	Ber.	C 74.97	H 6.29	N 8.74
	Gef.	C 74.94	H 6.11	N 8.54

1-(4-Methylphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-butadien-(1.3) (CV)

9 g p-Nitrozimtaldehyd und 22.5 g Triphenyl-4-methylbenzyl-phosphoniumbromid (0.05 Mol) werden in 200 ml Methanol gelöst und unter N_2 mit 125 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Nach Stehenlassen des Ansatzes über Nacht wird mit Wasser auf 75% verdünnt, abgesaugt und aus A./DMF umkristallisiert.
58% orange Nadeln vom Schmp. 168-169°.

$C_{17}H_{15}NO_2$ (265.3)	Ber.	C 76.93	H 5.70	N 5.28
	Gef.	C 76.96	H 5.56	N 5.25

6.4. Distyrylbenzole

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 4-nitrosubstituierten Distyrylbenzole:

10 mMol Triphenyl-4-(4-nitrostyryl)-benzylphosphoniumbromid und 11 mMol des entsprechenden aromatischen Aldehyds werden in Methanol gelöst und bei 40° unter N_2 mit 50 ml 0.2 m $LiOCH_3$ in CH_3OH versetzt. Man läßt noch 2 Stdn. bei 40° stehen, kühlt ab und filtriert die ausgefallenen Substanzen ab, wäscht mit kaltem Alkohol nach und kristallisiert um. Zur Isomerisierung werden die Verbindungen in abs. Xylol unter Zusatz einiger Körnchen Jod etwa 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Xylol im Vakuum abgezogen und der Rückstand nach Waschen mit kaltem Methanol aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

1-(4-Nitro-styryl)-4-(4-methoxy-styryl)-benzol (LXX).
Ausbeute 86%, Schmp. 249-251° (Benzol), gelbe Kristalle.

$C_{23}H_{19}NO_3$ (357.4)	Ber.	C 77.28	H 5.36	N 3.92
	Gef.	C 77.24	H 5.0	N 4.08

1-(4-Nitro-styryl)-4-(2.4-dimethoxy-styryl)-benzol (LXXII)
Ausbeute 75%, Schmp. 175-177° (Benzol), orangerote Kristalle.

$C_{24}H_{21}NO_4$ (387.4)	Ber.	C 74.39	H 5.47	N 3.61
	Gef.	C 74.64	H 5.21	N 3.52

1-(4-Nitro-styryl)-4-(2.4.6-trimethoxy-styryl)-benzol (LXXIV)
Ausbeute 73%, Schmp. 182-185° (Benzol), orangerote Blättchen.

$C_{25}H_{23}NO_5$ (417.4)	Ber.	C 71.93	H 5.56	N 3.35
	Gef.	C 72.10	H 5.51	N 3.24

1-(4-Nitro-styryl)-4-(4-dimethylamino-styryl)-benzol (LXVIII)
Ausbeute 68%, Schmp. > 350°, sublimiert ab 320°, kupferfarbige Blättchen (DMF)

$C_{24}H_{22}N_2O_2$ (370.4)	Ber.	C 77.81	H 5.99	N 7.56
	Gef.	C 77.64	H 6.09	N 7.23

9-[4-(4-Nitro-styryl)-styryl]-anthracen (LXXVII)
Lösungsmittel: Methanol/DMF (1:1)
68% Schmp.251-252° (DMF), orange Kristalle.

$C_{30}H_{21}NO_2$ (427.5)	Ber.	C 84.28	H 4.96	N 3.28
	Gef.	C 84.27	H 4.55	N 3.47

3-[4-(4-Nitro-styryl)-styryl]-pyren (LXXIX)
Lösungsmittel: Methanol/DMF (1:1)
62% Schmp.247-249° (DMF), orangegelbe Krist.

$C_{32}H_{21}NO_2$ (451.5)	Ber.	C 85.12	H 4.69	N 3.10
	Gef.	C 85.0	H 4.46	N 3.29

Die folgenden 2.4-dinitrosubstituierten Verbindungen wurden analog zu der für die monosubstituierten Verbindungen gegebenen Vorschrift aus Triphenyl-4-[2.4-dinitro-styryl]benzyl-phosphoniumbromid (LVII) und den entsprechenden aromatischen Aldehyden in Methanol oder DMF als Lösungsmittel gewonnen.

1-(2.4-Dinitro-styryl)-4-(4-methoxy-styryl)-benzol (LXXI)

83%, Schmp. 178-179° (Alkohol/DMF; 1:1), orangerote Nädelchen.

$C_{23}H_{18}N_2O_5$ (402.3) Ber. C 68.65 H 4.51 N 6.97
Gef. C 68.58 H 4.41 N 6.88

1-(2.4-Dinitro-styryl)-4-(2.4-dimethoxy-styryl)-benzol (LXXIII)

73%, Schmp. 207-208° (Benzol), rote Kriställchen.

$C_{24}H_{20}N_2O_6$ (432.2) Ber. C 66.72 H 4.66 N 6.49
Gef. C 66.68 H 4.49 N 6.50

1-(2.4-Dinitro-styryl)-4-(2.4.6-trimethoxy-styryl)-benzol (LXXV)

62%, Schmp. 208-211°, dunkelrote Blättchen (Benzol)

$C_{25}H_{22}N_2O_7$ (462.3) Ber. C 64.94 H 4.80 N 6.06
Gef. C 65.11 H 4.59 N 6.42

1-(2.4-Dinitrostyryl)-4-(4-dimethylamino-styryl)-benzol (LXIX).

36%, Schmp. 214-216° (DMF/Alkohol), schwarzrote Nadeln.

$C_{24}H_{21}N_3O_4$ (415.4) Ber. C 69.39 H 5.09 N 10.12
Gef. C 69.63 H 4.94 N 10.38

1-(2.4-Dinitro-styryl)-4-(4-methyl-styryl)-benzol (C)

78%, Schmp. 175-176° (Benzol/Alkohol), orange Nädelchen.

$C_{23}H_{18}N_2O_4$ (386.4) Ber. C 71.48 H 4.70 N 7.25
Gef. C 71.64 H 4.69 N 7.50

9-[4-(2.4-Dinitro-styryl)-styryl]-anthracen (LXXVIII)

Lösungsmittel: DMF

61%, Schmp. 257-261° (DMF), dunkelrot glänzende Nadeln.

$C_{30}H_{20}N_2O_4$ (472.5) Ber. C 76.24 H 4.27 N 5.94
Gef. C 76.17 H 4.31 N 6.24

3-[4-(2.4-Dinitro-styryl)-styryl]-pyren (LXXX).

Lösungsmittel: DMF

58%, Schmp. 287.5-289°(DMF), dunkelrot glänzende Nadeln.

$C_{32}H_{20}N_2O_4$ (496.5) Ber. C 77.40 H 4.06 N 5.64
Gef. C 77.34 H 3.93 N 5.64

1-(2.4-Dimethoxy-styryl)-4-(4-methyl-styryl)-benzol (XCVII)

11 g Triphenyl-4-(4-methyl-styryl)-benzyl-phosphoniumbromid und 3.5 g 2.4-Dimethoxybenzaldehyd werden in 60 ml Methanol gelöst und mit 50 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Nach Verschwinden der rotvioletten Ylenfarbe beginnt ein gelbes Produkt auszufallen. Man läßt noch einige Stdn. stehen, saugt ab, wäscht mit Alkohol nach und kristallisiert aus Benzol/Petroläther um. 5.2 g (73%) gelbe Kriställchen, die in benzolischer Lösung eine kräftige grüne Fluoreszenz zeigen. Schmp. 154-156°.

$C_{25}H_{24}O_2$ (356.45) Ber. C 84.23 H 6.79
Gef. C 84.04 H 6.64

1-(2.4-Dimethoxy-styryl)-4-(4-brommethyl-styryl)-benzol (IC)

2.5 g vorstehender Verbindung und 1.3 g N-Bromsuccinimid werden mit einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid in 30 ml CCl_4 eine Std. unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen wird vom Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.
2.1 g (69%) gelbe büschelige Nadeln. Schmp. 186-187°.

$C_{25}H_{23}BrO_2$ (435.4) Ber. C 68.96 H 5.33 Br 18.35
Gef. C 69.02 H 5.21 Br 18.20

1-(2.4.6-Trimethoxy-styryl)-4-(4-methyl-styryl)-benzol (XCVIII)

Analog Verbindung XCVII mit 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd.
64%, Schmp. 135-138° (Benzol), gelbe Kristalle.

$C_{26}H_{26}O_3$ (386.5) Ber. C 80.80 H 6.78
Gef. C 80.81 H 6.54

1.4-Bis-(4-methoxy-styryl)-benzol (LXXVI)

11.3 g Triphenyl-4-(4-methoxy-styryl)-benzyl-phosphoniumbromid (20 mMol) und 3.0 g Anisaldehyd (22 mMol) werden in Methanol gelöst und mit 50 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Nach Stehen über Nacht 5.3 g (77.5%) gelbe Substanz. Hellgelbe Blättchen mit grüngelber Fluoreszenz aus DMF. Schmp. 305-306°. Lit.-Schmp. 305°.

$C_{24}H_{22}O_2$ (342.4) Ber. C 84.18 H 6.48
Gef. C 84.05 H 6.54

6.5. Distyrylstilbene und 1.4-Bis-[(styryl)-styryl]-benzole

4-(4-Dimethylamino-styryl)-4'-(4-nitro-styryl)-stilben (LXXXI)

1.3 g 4'-Dimethylamino-4-formyl-stilben (XVIII; 5.2 mMol) und 2.9g Triphenyl-4-(4-nitrostyryl)-benzyl-phosphoniumbromid (LVI; 5 mMol) werden in Methanol gelöst und mit 13 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Unter sofort einsetzender Verfärbung der Lösung beginnt die tomatenrote Verbindung auszufallen. Nach Stehen über Nacht wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Zur Isomerisierung der bei der WITTIG-Reaktion mit anfallenden cis-Anteile wird die getrocknete rohe Verbindung 4-8 Stdn. in absol. Xylol - bei sehr wenig löslichen Verbindungen in 1-Methylnaphthalin - unter Zusatz einiger Kriställchen Jod am Rückfluß erhitzt. Wenn eine Probe der Lösung auf der Dünnschichtplatte einheitlich läuft, ist die Isomerisierung beendet. Zur Entfernung des Xylols oder Methylnaphthalins sowie des Jods wird nach dem Absaugen des abgekühlten Ansatzes zunächst mit Benzol und dann gut mit Methanol gewaschen und anschließend umkristallisiert.
Ausb. 93%, Schmp. > 350° (DMF), ziegelrotes Pulver.

$C_{32}H_{28}N_2O_2$ (472.5)	Ber.	C 81.33	H 5.97	N 5.93
	Gef.	C 80.54	H 6.00	N 5.80

Nach der vorstehend beschriebenen Methode wurden folgende Distyrylstilbene dargestellt:

4-(4-Dimethylamino-styryl)-4'-(2.4-dinitrostyryl)-stilben (LXXXII)

aus 5.2 mMol Aldehyd XVIII und 5 mMol Salz LVII.
84%, Schmp. 210°(Zers.); (DMF), dunkelbraunes Pulver.

$C_{32}H_{27}N_3O_4$ (517.5)	Ber.	C 74.26	H 5.26	N 8.12
	Gef.	C 74.55	H 4.95	N 7.99

4-(4-Methoxy-styryl)-4'-(4-nitro-styryl)-stilben (LXXXIII)

aus 5 mMol Aldehyd XXXVII und 5 mMol Salz LVI
89%, Schmp. > 350° (DMF), goldgelbe Blättchen.

$C_{31}H_{25}NO_3$ (459.5)	Ber.	C 81.02	H 5.48	N 3.05
	Gef.	C 81.59	H 5.68	N 3.37

4-(4-Methoxystyryl)-4'-(2.4-dinitrostyryl)-stilben (LXXXIV)

aus 5 mMol Aldehyd XXXVII und 5 mMol Salz LVII.
90%; Schmp. 262-264° (DMF), dunkelgelbe Blättchen.

$C_{31}H_{24}N_2O_5$ (504.5) Ber. C 73.80 H 4.80 N 5.56
Gef. C 73.77 H 4.61 N 5.76

4-(2.4-Dimethoxystyryl)-4'-(4-nitrostyryl)-stilben (LXXXV)

a) aus 700 mg Triphenyl-4-(4-(2.4-dimethoxystyryl)-styryl)-benzyl-phosphoniumbromid (LIX) und 200 mg p-Nitrobenzaldehyd.
310 mg (63%), Schmp. 261-263° (DMF), orange Blättchen.

b) aus 5.2 mMol Aldehyd XC und 5 mMol Salz LVI
87%, Schmp. 262-263° (DMF), orange Blättchen.
Die IR-Spektren der Produkte aus a) und b) sind identisch.

$C_{32}H_{27}NO_4$ (489.5) Ber. C 78.51 H 5.56 N 2.86
Gef. C 78.51 H 5.41 N 2.89

4-(2.4-Dimethoxystyryl)-4'-(2.4-dinitrostyryl)-stilben (LXXXVI)

aus 5.2 mMol Aldehyd XC und 5 mMol Salz LVII
92%; Schmp. 275-278° (DMF), rote Blättchen.

$C_{32}H_{26}N_2O_6$ (534.5) Ber. C 71.90 H 4.90 N 5.24
Gef. C 71.47 H 4.90 N 5.16

4-(2.4.6-Trimethoxystyryl)-4'-(4-nitrostyryl)-stilben (LXXXVII)

aus 5.2 mMol Aldehyd XCI und 5 mMol Salz LVI
85%, Schmp. 246-248° (Dioxan), rote Kriställchen.

$C_{33}H_{29}NO_5$ (519.6) Ber. C 76.29 H 5.63 N 2.70
Gef. C 76.01 H 5.70 N 2.61

4-(2.4.6-Trimethoxystyryl)-4'-(2.4-dinitrostyryl)-stilben (LXXXVIII)

aus 5 mMol Aldehyd XCI und 5 mMol Salz LVII
92%, Schmp. 217-218° (Benzol), rotviolette Nädelchen.

$C_{33}H_{28}N_2O_7$ (564.6) Ber. C 70.20 H 5.18 N 4.96
Gef. C 70.08 H 5.36 N 4.70

4-{[2-Anthryl-(9)]-vinyl}-4'-(4-nitrostyryl)-stilben (XCIII)

aus 5 mMol Aldehyd XCII und 5 mMol Salz LVI

Ausb. 72%, Schmp. 315-317° (DMF), gelbe Blättchen.

$C_{38}H_{27}NO_2$ (529.6) Ber. C 86.18 H 5.14 N 2.64
Gef. C 86.23 H 5.27 N 2.64

4-{[2-Anthryl-(9)]-vinyl}-4'-(2.4-dinitrostyryl)-stilben (XCIV)

aus 5 mMol Aldehyd XCII und 5 mMol Salz LVII
63%; Schmp. 326-328° (DMF), rote Rhomben.

$C_{38}H_{26}N_2O_4$ (574.6) Ber. C 79.43 H 4.56 N 4.88
Gef. C 79.47 H 4.67 N 4.89

4.4'-Bis-(4-methoxystyryl)-stilben

5.7 g Triphenyl-4(4-methoxystyryl)-benzyl-phosphoniumbromid (LVIII; 10.1 mMol) und 2.5 g Aldehyd XXXVII (10.5 mMol) werden in Methanol gelöst und mit 25 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Sofort beginnt eine gelbe Verbindung auszufallen, die nach Stehen über Nacht abgesaugt, mit Aceton, dann mit Methanol gewaschen wird.
75%;, Schmp. 368-370° (DMF), gelbe Blättchen.

$C_{32}H_{28}O_2$ (444.5) Ber. C 86.46 H 6.35
Gef. C 86.62 H 6.41

1.4-Bis-[(4-methoxystyryl)-styryl]-benzol

4 g p-Xylylen-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (5.1 mMol) und 2.4 g (10 mMol) Aldehyd XXXVII werden in Methanol gelöst und mit 13 ml 0.4 m $LiOCH_3$ versetzt. Die schnell ausfallende gelbe Verbindung wird nach Absaugen dreimal mit je 20 ml DMF ausgekocht.
48%; Schmp. > 360° (o-Dichlorbenzol), gelbes Pulver

$C_{40}H_{34}O_2$ (546.7) Ber. C 87.87 H 6.27
Gef. C 87.48 H 6.02

6.6. Verschiedenes

4-Chlormethylbenzonitril

Bei der Chlorierung wurde nach der Vorschrift von BAKER et al. (57) verfahren, das Tolunitril wurde jedoch vorher frisch

destilliert, die Chlorierung über 3-4 Stdn. bei 195-205° durchgeführt. Das chlorierte Produkt schmilzt bereits nach einmaligem Kristallisieren aus Benzol bei 80-81°.
Ausbeute: 56-58% . Lit.-Ausbeute (57) : 44%.

4-Chlormethylbenzaldehydäthylenacetal

24.7 g 4-Chlormethylbenzaldehyd wurden mit 12 g Äthylenglykol und 100 mg 85 proz. H_3PO_4 so lange in 300 ml Benzol am Wasserabscheider erhitzt, bis kein Wasser mehr gebildet wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung zunächst mit $NaHCO_3$-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Das Benzol wurde abgezogen und der Rückstand im Vakuum über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.
Kp_9 151-153° Ausbeute: 21 g (66%)

$C_{10}H_{11}ClO_2$ (198.7) Ber. Cl 17.87
Gef. Cl 18.08

p-Nitrobenzylphosphonsäurediäthylester

Äquimolare Mengen p-Nitrobenzylbromid und Triäthylphosphit wurden langsam auf 80-90° erwärmt, wobei das gebildete Äthylbromid laufend abdestillierte und zur Kontrolle der Umsetzung aufgefangen wurde. Nach 1 Stde. war die Umsetzung beendet. Der gelbe Rückstand wurde dann im Vakuum fraktioniert.
$Kp_{0.8}$ 180-181°, 80% gelbes Öl. n_D^{25} 1.5233

$C_{11}H_{16}NO_5P$ (273.2) Ber. C 48.24 H 5.90 N 5.12
Gef. C 48.13 H 5.98 N 5.03

2.5-Bis-(4-methoxy-styryl)-thiophen (CII)

700 mg Thiophen-(2.5)-dialdehyd (5 mMol) und 5.5 g Triphenyl-4-methoxy-benzyl-phosphoniumbromid (12 mMol) wurden in Methanol gelöst und unter N_2 in einem Guß mit 30 ml 0.4 m $LiOCH_3$-Lösung versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt und getrocknet. Zur Isomerisierung wurde 7 Stdn. in abs. Xylol mit etwas Jod gekocht, danach zur Trockne eingeengt und danach aus DMF und anschließend aus Xylol umkristallisiert. 65% gelbe Blättchen. Schmp. 226-229°.

$C_{22}H_{20}O_2S$ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.79 S 9.19
Gef. C 75.34 H 5.71 S 9.40

2.5-Bis-[4-(4-methoxy-styryl)-styryl]-thiophen (CIII)

700 mg Thiophen-(2.5)-dialdehyd (5 mMol) und 7.0 g Triphenyl-(4-methoxy-styryl)-benzyl-phosphoniumbromid wurden in Methanol gelöst und unter N_2 mit 30 ml 0.4 m $LiOCH_3$-Lösung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt und getrocknet. Zur Isomerisierung wurde 12 Stdn. in Xylol/J_2 gekocht, das Lösungsmittel abgezogen und anschließend aus Dimethylacetamid umkristallisiert. 53% ockerfarbene Blättchen. Schmp. 338-339°.

$C_{38}H_{32}O_2S$ (552.6) Ber. C 82.59 H 5.84 S 5.79
Gef. C 81.85 H 5.99 S 6.02

6.7. Durchführung der spektroskopischen Messungen und Mikroanalysen.

Alle Elektronenspektren wurden mit einem BECKMAN DK-2A-Gerät aufgenommen.

Da einige der untersuchten Verbindungen lichtempfindlich sind, wurden die Substanzen unter Ausschluß von Tageslicht gelöst und auf die für die Messung notwendigen Konzentrationen verdünnt.

Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER 237-Gerät aufgenommen.

Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden an einem KOFLER-Heiztisch bestimmt und sind unkorrigiert.

7. Literaturverzeichnis

1) D.D.ELEY, Nature (London) 162, 189 (1948)

2) A.T.VARTANYAN, J.physik.Chem.(UdSSR) 22,769 (1948)

3) J.J.BROPHY, J.W.BUTTREY: Organic Semiconductors (Proceedings of an Inter-Industry Conference), Macmillan Co.,New York 1962

4) Y.OKAMOTO, W.BRENNER: Organic Semiconductors, Reinhold Publishing Co., New York 1964.

5) H.A.POHL, Progress Solid State Chemistry 1964, 316-346

6) J.P.SUCHET, Chemical Physics of Semiconductors, D.van Nostrand Co., Ltd., London 1965

7) E.REXER (Hrsg.), Organische Halbleiter, Akademie-Verlag, Berlin 1966 (Übersetzung von TOPTSCHIJEW, Organische Halbleiter, Moskau 1963).

8) F.GUTMAN, L.E.LYONS, Organic Semiconductors, John Wiley & Sons, Inc., New York 1967

9) G.KOSSMEHL und G.MANECKE, Chemie Ing.Technik 39, 1041-46 (1967); 39, 792-96 (1967)

10) F.BECK, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 68,558 (1964)

11) C.HAMANN, Physica Status solidi (Berlin) 12, 483-533 (1965)

12) D.D.ELEY und G.D.PARFITT, Trans.Faraday Soc. 51,1529 (1959)

13) siehe 4) S. 42 ff.

14) S.TRIPPETT und B.J.WALKER, Chem. and.Ind. 1961, 990

15) L.HORNER et al., Chem. Ber. 96, 3133 (1963)

16) L.HORNER et al., Chem. Ber. 92, 2499 (1959)

17) L.HORNER et al., Chem. Ber. 95, 581 (1962)

18) W.S.WADSWORTH jr. und W.D.EMMONS, J.Amer.chem.Soc. 83, 1733 (1961)

19) W.S.WADSWORTH jr., J.org.Chem. 30, 680 (1965)

20) E.J.SEUS und Ch.V.WILSON, J.org.Chem. 26, 5243 (1961)

21) L.HORNER et al., Chem. Ber. 94, 1987 (1961)

22) Deutsch. B.P. 943648 (1956)

23) A.MAERCKER, Organic Reactions 14, 270 (1965)

24) R.KETCHAM, D.JAMBOTKAR und L.MARTINELLI, J.org.Chem. 27, 4666 (1962)

25) G.DREFAHL und G.PLÖTNER, Chem. Ber. 91, 1274 (1958)

26) J.N.ASHLEY und J.O.HARRIS, J.chem.Soc. (London) 1946,567

27) A.E.SIEGRIST, Helv.chim.Acta 50, 906 (1967)

28) L.CHARDONNENS et al., Helv.chim.Acta 33, 1175 (1950)

29) C.S.RONDESTVEDT jr., Organic Reactions 11, 189 (1960)

30) Ng.Ph.BUU-HOI, Ng.HOAN und D.LAVIT, J.chem.Soc. (London) 1950, 2130.

31) R.B.WOODWARD, J.Amer.chem.Soc. 62, 1478 (1940)

32) J.S.BUCK und S.S.JENKINS, J.Amer.chem.Soc. 51, 2166 (1929)

33) J.MEISENHEIMER, Liebigs Ann.Chem. 355, 249 (1907)

34) E.L.MARTIN, Organic Reactions 1, 155 (1942)

35) G.DREFAHL und G.PLÖTNER, Chem.Ber. 94, 907 (1961)

36) K.H.FRIEDRICH und H.G.HENNING, Chem.Ber. 92, 2944 (1959)

37) W.SCHLENK und E.BERGMANN, Liebigs Ann.Chem. 463, 125 (1928)

38) S.LÜTTKE, Diplomarbeit, F.U.Berlin 1964

39) R.N.McDONALD und T.W.CAMPBELL, J.org.Chem. 24, 1969 (1959)

40) G.KOSSMEHL, M.HÄRTEL und G.MANECKE, Makromolekulare Chem., im Druck.

41) G.KOSSMEHL, M.HÄRTEL und G.MANECKE, Vortrag GdCH-Tagung Hamburg, Sept. 1969, Angew.Chem., im Druck.

42) Handbuch der BASF-Kunststoffe, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, S.4 (1959)

43) M.A.GEIDERICH et al., J.Polymer Sci.54, 624 (1961)

44) V.V.KORSHAK et al., Ber.Akad.Wiss.UdSSR 136, 1342 (1961)

45) H.MEIER: Die Photochemie der organischen Farbstoffe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1963

46) S.BAXTER, Trans.Faraday Soc., 39, 207 (1943)

47) D.D.ELEY und D.I.SPIVEY, Trans.Faraday Soc. 56, 1432 (1960)

48) D.D.ELEY und D.I.SPIVEY, Trans.Faraday Soc. 58, 411 (1962)

49) E.J.MURPHY, Canad.J.Physics 41, 1022 (1963)

50) B.ROSENBERG und J.F.CAMISCOLI, J.chem.Physics 35, 982 (1961)

51) D.D.ELEY et al., Trans.Faraday Soc. 49,79 (1953)

52) R.S.BRADLEY et al., Trans.Faraday Soc. 58, 777 (1962)

53) A.T.VARTANYAN und J.A.KARPOVICH, Ber.Akad.Wiss.UdSSR 111, 561 (1956)

54) W.FELMAYER und J.WOLF, J.electrochem.Soc. 105, 141 (1958)

55) G.B.F.GOFF, Brit.Pat. 804911 (1958)

56) C.HAMANN, Physica Status solidi (Berlin) 4, K97 (1964)

57) J.W.BAKER, J.A.L.BRIEUX und D.G.SAUNDERS, J.chem.Soc. (London) 1956, 404.

58) G.P.SCHIEMENZ und J.THOBE, Chem.Ber. 99, 2663 (1966)

59) P.PFEIFFER, Ber.dtsch.chem.Ges. 48, 1796 (1915)

60) F.SACHS und P.STEINERT, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 1744 (1904)

61) H.KAUFFMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 797, 801 (1921)

62) P.PFEIFFER, J.prakt.Chem. [2] 109, 216 (1925)

63) H.B.NISBET, J.chem.Soc. (London) 1927, 2082

64) B.B.DEY und K.K.ROW, J.indian chem.Soc. 1, 285 (1924)

65) P.PFEIFFER und B.EISTERT, J.prakt.Chem. [2] 124, 178 (1930)

66) J.H.BEYON, R.A.SAUNDERS und A.E.WILLIAMS, Ind.chim.belge 29, 311 (1964)

67) H.L.McMURRY und V.THORNTON, Anal.Chem. 24, 318 (1952)

68) N.B.COLTHUP, L.H.DALY, St.E.WIBERLEY:

Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York and London 1964, S. 285.

69) D.E.C.CORBRIDGE, J.appl.Chem. (London) 6, 456 (1956)

70) D.F.EGGERS jr. und W.E.LINGREN, Anal.Chem. 28, 1328 (1956)

71) L.J.BELLAMY: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Dr.D.Steinkopf Verlag, Darmstadt 1955, S. 65.

72) J.E.KILPATRICK und K.S.PITZER, J.Res.NBS. 38, 191 (1947)

73) N.B.COLTHUP, J.Opt.Soc.Am. 40, 397 (1950)

74) siehe 71) S.229 ff.

75) siehe 68) S.191 ff.

76) siehe 68) S. 247-248.

77) siehe 68) S.302.

78) J.M.VANDENBELT und C.HENRICH, Appl.Spectroscopy 7,173 (1953)

79) J.S.SPLITTER und M.CALVIN, J.org.Chem. 20, 1086 (1955)

80) R.N.BEALE und E.M.F.ROE, J.Amer.chem.Soc. 74, 2302 (1952)

81) K.W.HAUSSER, R.KUHN, A.SMAKULA und Mitarbeiter, Z.physik.Chem. B 29, 363, 371, 378, 384, 391, 417 (1935)

82) G.DREFAHL und G.PLÖTNER, Chem.Ber. 91, 1281 (1958)

83) G.KORTÜM und G.DREESEN, Chem.Ber. 84, 182 (1951)

84) R.KUHN und Ch.GRUNDMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 1318 (1937)

85) H.HOFFMANN, Liebigs Ann.Chem. 634, 1 (1959)

86) T.W.CAMPBELL und R.N.McDONALD, J.org.Chem. 24, 1246 (1959)

87) S.DÄHNE, Z.Chem. 5, Nr. 12, 441 (1965)

88) P.HUGELSHOFER, J.KALVODA und K.SCHAFFNER, Helv.chim.Acta 43, 1322 (1960)

89) F.B.MALLORY, C.S.WOOD, J.T.GORDON, L.C.LINDQUIST und M.L.SAVITZ, J.Amer.chem.Soc. 84, 4361 (1962)

90) J.DANHÄUSER und G.MANECKE, Makromolekulare Chem. 84, 238 (1965)

91) G.SPITELLER, Göttingen, private Mitteilung

92) G.SPITELLER: Massenspektroskopische Strukturanalyse organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1966,S.273

93) BEILSTEINs Handbuch der organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, Bd. 27, Syst.Nr. 4251 und 4382

Lebenslauf

Am 18.5.1937 wurde ich, Sven Lüttke, in Berlin als Sohn des Verlegers Dr. Georg Lüttke und seiner Ehefrau Gisela, geb. Kögel, geboren.

Nach dem Besuch der Volksschulen in Oberried bei Freiburg/Brsg. und in Badenweiler von 1943-1947 war ich bis zur 1956 bestandenen Reifeprüfung Schüler des humanistischen Gymnasiums Schule Birklehof in Hinterzarten im Schwarzwald.

Im SS 1956 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Mineralogie immatrikuliert. Nach dem WS 1956/57 wechselte ich das Studienfach und nahm im SS 1957 das Chemiestudium auf. Im Mai 1961 bestand ich die Diplomvorprüfung und begann nach der im Juli 1963 bestandenen Diplomprüfung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit "Über einige substituierte Äthylene und Butadiene", die ich im Dezember 1964 beendete.

Seit dem Frühjahr 1965 war ich an der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin tätig und bin seit September 1965 am gleichen Institut wissenschaftlicher Assistent.

Druck: Dissertationsdruckstelle, 1 Berlin 33